

Darstellung und Erprobung
aminofunktionalisierter,
phosphororganischer
Flammschutzmittel

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde der
Naturwissenschaftlich-Mathematischen Gesamtfakultät
der
Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg

vorgelegt von

Mag. Johannes Artner
aus Wien

Gutachter:

Prof. Dr. Manfred Döring
Prof. Dr. Stephen Hashmi

Tag der mündlichen Prüfung:
22. Februar 2008

“And when Amulek saw the pains of the women and children who were consuming in the fire, he also was pained; and he said unto Alma: How can we witness this awful scene? Therefore let us stretch forth our hands, and exercise the apower of God which is in us, and save them from the flames.”

The Book of Mormon, Alma 14:10

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Flammschutz von Polymeren	1
1.2	Epoxidharze, -härtung und Anwendungen	3
1.3	Flammschutz von Epoxidharzmaterialien	6
1.4	Ziel der Arbeit	8
2	Charakterisierung des Brandverhaltens von Epoxidharzmaterialien	10
2.1	Limiting Oxygen Index (LOI)	10
2.2	Brennbarkeitsprüfung nach UL94	10
2.3	Cone Kalorimetrie	12
2.4	Pyrolysis-Combustion Flow Calorimetry (PCFC)	13
3	Ergebnisse und Diskussion	15
3.1	Phosphorhaltige Diaminotriphenylverbindungen mit unterschiedlicher chemischer Umgebung am Phosphor	15
3.1.1	Darstellung von phosphorhaltigen Diaminotriphenylverbindungen	16
3.1.2	Verarbeitungs- und Materialeigenschaften von Epoxidharzmaterialien auf Basis von phosphorhaltigen Diaminotriphenylverbindungen	17
3.1.3	Pyrolyse- und Brandeigenschaften von Epoxidharzmaterialien auf Basis von phosphorhaltigen Diaminotriphenylverbindungen	18
3.2	Darstellung von Diaminodiphenylphosphinsäureestern	21
3.3	Additionsprodukte von 9,10-Dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-oxid und Iminen	23

3.3.1	Darstellung der Additionsprodukte von 9,10-Dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-oxid und Iminen . . .	23
3.3.2	Verarbeitungs- und Materialeigenschaften von Epoxidharzmaterialien auf Basis von <i>N</i> -[(3-Aminophenyl)-(10-oxo-10 <i>H</i> -9-oxa-10 λ^5 -phosphaphenanthren-10-yl)-methyl]-benzene-1,3-diamin	24
3.3.3	Pyrolyse- und Brandeigenschaften von Epoxidharzmaterialien auf Basis von <i>N</i> -[(3-Aminophenyl)-(10-oxo-10 <i>H</i> -9-oxa-10 λ^5 -phosphaphenanthren-10-yl)-methyl]-benzene-1,3-diamin	25
3.4	Untersuchungen zur Nitrierung der Derivate des 9,10-Dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-oxid und zur Reduktion der resultierenden Nitrogruppe	27
3.4.1	Nitrierung von (2'-Hydroxybiphenyl-2-yl)-phosphinsäure	27
3.4.2	Modellversuche zur Nitrierung und zur anschließenden reduktiven Umsetzung von alkyl- und alkoxylierten Derivaten von 9,10-Dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-oxid	29
3.4.3	Darstellung eines Diamins des butylenverbrückten Di-9,10-Dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-oxids .	32
3.4.4	Versuche zur Darstellung eines Triamins auf Basis eines Derivats von 9,10-Dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-oxid und 1,3,5-Tris-(2-hydroxyethyl)-cyanursäure . .	32
3.4.5	Nitrierung und Folgereaktionen des Additionsproduktes von Acrylsäure und 9,10-Dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-oxid	34
3.4.6	Umesterungen des 10- <i>n</i> -Propoxy-10 <i>H</i> -9-oxa-10-phosphaphenanthren zur Darstellung nitrofunktioneller Derivate des 9,10-Dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-oxid	37
3.4.7	Zusammenfassung der Synthese aminofunktioneller Derivate des 9,10-Dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-oxid	38

3.5	Untersuchungen zur Brennbarkeit kohlefaserverstärkter Epoxidharzmaterialien mittels Cone Kalorimetrie	39
4	Zusammenfassung	51
5	Summary	57
6	Experimenteller Teil	61
6.1	Chemikalien, Lösungsmittel, Materialien und Apparaturen . .	61
6.2	Synthesevorschriften	62
6.2.1	Charakterisierung	62
6.2.2	Darstellung von Bis-(3-nitrophenyl)-phosphinsäure (12)	62
6.2.3	Darstellung von Bis-(3-nitrophenyl)-phosphinsäurephenylester (13)	64
6.2.4	Darstellung von Bis-(3-aminophenyl)-phosphinsäurephenylester (14)	65
6.2.5	Darstellung von Phenylphosphonsäurebis-(3-nitrophenyl)-ester (15)	66
6.2.6	Darstellung von Phenylphosphonsäurebis-(3-aminophenyl)-ester (16)	67
6.2.7	Darstellung von Phosphorsäurebis-(3-nitrophenyl)-esterphenylester (17)	69
6.2.8	Darstellung von Phosphorsäurebis-(3-aminophenyl)-esterphenylester (18)	70
6.2.9	Darstellung von Bis-(3-nitrophenyl)-phosphinsäuremethylester (19)	71
6.2.10	Darstellung von Bis-(3-aminophenyl)-phosphinsäuremethylester (20)	73
6.2.11	Darstellung von Bis-(3-nitrophenyl)-phosphinsäure-3-fluorphenylester (21)	74

6.2.12	Darstellung von Bis-(3-aminophenyl)-phosphinsäure-3-fluorphenylester (22)	75
6.2.13	Darstellung von Bis-(3-nitrophenyl)-phosphinsäure-10-oxo-10 <i>H</i> -9-oxa-10 λ^5 -phosphaphenanthren-10-ylmethylester (23)	76
6.2.14	Darstellung von Bis-(3-aminophenyl)-phosphinsäure-10-oxo-10 <i>H</i> -9-oxa-10 λ^5 -phosphaphenanthren-10-ylmethylester (24)	79
6.2.15	Darstellung von [(10-Oxo-10 <i>H</i> -9-oxa-10 λ^5 -phosphaphenanthren-10-yl)- <i>para</i> -tolylmethyl]- <i>para</i> -tolylamin (25)	80
6.2.16	Darstellung von (3-Nitrophenyl)-[(3-nitrophenyl)-(10-oxo-10 <i>H</i> -9-oxa-10 λ^5 -phosphaphenanthren-10-yl)-methyl]-amine (26)	82
6.2.17	Darstellung von <i>N</i> -[(3-Aminophenyl)-(10-oxo-10 <i>H</i> -9-oxa-10 λ^5 -phosphaphenanthren-10-yl)-methyl]-benzene-1,3-diamin (27)	83
6.2.18	Darstellung von (2'-Hydroxy-3'-nitrobiphenyl-2-yl)-phosphinsäure (28)	85
6.2.19	Darstellung von 10-Ethoxy-8-nitro-10 <i>H</i> -9-oxa-10-phosphaphenanthren (29)	87
6.2.20	Darstellung von 6-Nitro-10-propoxy-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-oxid (34)	88
6.2.21	Darstellung von 10-Oxo-10-propoxy-10 <i>H</i> -9-oxa-10 λ^5 -phosphaphenanthren-6-ylamin (35)	90
6.2.22	Darstellung von 3-(6-Nitro-10-oxo-10 <i>H</i> -9-oxa-10 λ^5 -phosphaphenanthren-10-yl)-propansäure (40)	92
6.2.23	Darstellung von 3-(6-Nitro-10-oxo-10 <i>H</i> -9-oxa-10 λ^5 -phosphaphenanthren-10-yl)-propansäuremethylester (41)	93
6.2.24	Darstellung von 3-(6-Amino-10-oxo-10 <i>H</i> -9-oxa-10 λ^5 -phosphaphenanthren-10-yl)-propansäuremethylester (42)	95
6.2.25	Darstellung von 43	97

6.2.26	Darstellung von 44	98
6.2.27	Darstellung von 45	100
6.2.28	Darstellung von 3-(6-Nitro-10-oxo-10 <i>H</i> -9-oxa-10 λ^5 -phosphaphenanthren-10-yl)- <i>N</i> -(3-nitrophenyl)-propansäureamid (46)	101
6.2.29	Darstellung von (6-Nitro-10-oxo-10 <i>H</i> -9-oxa-10 λ^5 -phosphaphenanthren-10-yl)-propansäure-3-nitrophenylester (47)	102
6.2.30	Darstellung von (6-Amino-10-oxo-10 <i>H</i> -9-oxa-10 λ^5 -phosphaphenanthren-10-yl)-propansäure-3-aminophenylester (48)	104
6.2.31	Darstellung von 10-(4-Nitrobenzyloxy)-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-oxid (51)	106
6.2.32	Darstellung von 6-Nitro-10-(4-nitrobenzyloxy)-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-oxid (52)	108
6.3	Darstellung der Epoxidharzformulierungen und Kohlefaserverbundwerkstoffe	110
6.4	Evaluiierung der Aushärtungs- und Materialeigenschaften der Epoxidharzformulierungen	111
6.5	Evaluiierung des Zersetzungsverhaltens der Epoxidharzformulierungen	111
6.6	Evaluiierung des Brandverhaltens der Epoxidharzformulierungen und Kohlefaserverbundwerkstoffe	112
7	Abkürzungsverzeichnis	113
8	Verzeichnis der nummerierten chemischen Verbindungen	114
9	Literaturverzeichnis	118
10	Danksagung	126

11 Publikationsliste	127
12 Lebenslauf	129

1 Einleitung

1.1 Flammschutz von Polymeren

Seit der Entdeckung der Vulkanisierung von Naturkautschuk durch Goodyear im Jahre 1839 und der kurz darauf folgenden Kommerzialisierung des Gummis genannten Produktes wurde eine Vielzahl weiterer natürlicher oder synthetischer Kunststoffe entwickelt, verbessert und kommerzialisiert. Aufgrund ihrer vielen Anwendungsbereiche, dem Wachstum der Weltbevölkerung, der Steigerung des durchschnittlichen Lebensstandards und dem Ersatz anderer Werkstoffe stieg deren Produktion seitdem stetig und rasant an. Der Gesamtverbrauch an Kunststoffen betrug im Jahre 1990 weltweit 18.8kg pro Kopf und angesichts der bisherigen Entwicklung ist davon auszugehen, dass dieser weiterhin stark steigen wird.[1, 2]

Aufgrund der mit ihrem Einsatz verbundenen vielfältigen Brandrisiken sind deren Minderung, Evaluierung und nach Möglichkeit Vermeidung von besonderem Interesse für Genehmigungsbehörden, Versicherer, Konsumenten und Produzenten. Die adäquate Verwendung von Flammschutzmitteln (FSM) zur Reduzierung der Brennbarkeit oder Bildung von Rauch und toxischen Abbauprodukten ist deshalb ein entscheidender Aspekt bei der Entwicklung und Anwendung von neuen Materialien. Die wichtigsten Industriezweige, in denen FSM Anwendung finden, sind die Elektro- sowie Elektronikindustrie, Flug-, Fahrzeug- und Schiffsbau sowie die Produktion von Inneneinrichtungen und Gebäudeisolierungen.[3]

Flammschutz von Polymeren spielt überall dort eine Rolle wo diese nicht bereits inhärent flammwidrig sind, wie vor allem bei manchen Hochleistungskunststoffen (Polyimide, Polytetrafluorethylen, etc.). Hierfür werden hauptsächlich Metallhydroxide, Phosphor- [4], Bor-, Stickstoff-, Silicium-, sowie Halogenverbindungen verwendet und letztere häufig in Kombination mit Antimonoxid als Synergist eingesetzt [5]. Aufgrund der Bildung toxischer Substanzen (z.B. Dioxine, antimonhaltige Flugasche) im Brandfalle [6, 7, 8, 9] sowie der hohen Bioakkumulation von Halogenverbindungen und den damit verbundenen Risiken für Mensch [10, 11, 12] und Umwelt [13, 14, 15] wurden jedoch die gesetzlichen Rahmenbedingungen für Gebrauch und Entsorgung halogenhaltiger Flammschutzmittel insbesondere in der Elektro- und Elektronikindustrie in Europa [16, 17] (RoHS [18], WEEE [19]), Japan [20] und in einigen US-Bundesstaaten geändert [21]. Dabei handelt es sich einerseits um Verbote und Beschränkungen für den Einsatz dieser Materialien und

andererseits um Regulative zur Rücknahme und Entsorgung halogenhaltiger flammgeschützter Materialien. Dadurch werden aktuell intensive Forschungsaktivitäten auf diesem Gebiet stimuliert.

Flammschutzmittel sollen den Verbrennungsprozess hemmen und im günstigsten Fall unterbinden. Deren Wirkmechanismen lassen sich grob wie folgt unterteilen [22]:

- *Kühlung* der Verbrennung durch FSM, die an endothermen Prozessen beteiligt sind (z.B. Wasserabspaltung).
- Die Zugabe inerter Füllstoffe als FSM führt zur *Verdünnung* potentieller Brennstoffe in der Festphase.
- Die Ausbildung einer schwer entzündlichen Kohleschicht auf der Oberfläche (*Charring*) schützt die darunterliegenden Schichten und reduziert die Menge des brennbaren Materials. Wenn sich durch Charring und simultanes Freisetzen von Gasen eine voluminöse, poröse Schicht bildet spricht man von *Intumeszenz*.
- Verschiedene *Gasphasenmechanismen* können die radikalischen Kettenreaktionsmechanismen (Scavenger-Mechanismus) der Flamme behindern.
- Ein häufig beobachtetes Phänomen ist die *synergistische* Steigerung der Flammschutzwirkung zweier oder mehrerer FSM, die über die reine additive Wirkung hinausgeht [23].

Für phosphorhaltige FSM werden primär Effekte auf der Basis von Festphasen aber auch Gasphasen Mechanismen postuliert [24]. Charbildung, und damit sowohl die Verringerung der Freisetzung brennbarer Pyrolyseprodukte als auch die Ausbildung einer die Verbrennung hemmenden Schutzschicht, wird durch saure phosphorhaltige, während des Verbrennungsprozesses gebildete Spezies (z.B. Phosphorsäure) katalysiert [25]. Dies ist bei Werkstoffen mit kleinem Oberflächen/Volumenverhältnis vorzuziehen, während bei solchen mit einem großen Oberflächen/Volumenverhältnis - v.a. Textilien und Schäume - aufgrund der größeren relativen Oberfläche derartige Mechanismen geringere Effekte aufzeigen. Hier werden Substanzen preferiert die fast ausschließlich in der Gasphase wirken. Die Entstehung von PO-Radikalen durch thermische Einwirkung auf solche Substanzen und damit die Beeinflussung radikalischer Verbrennungsmechanismen in der Flammzone wird postuliert [26].

1.2 Epoxidharze, -härtung und Anwendungen

Als Epoxidharze bezeichnet man sowohl die mindestens zwei Oxirangruppen enthaltenden Monomere als auch deren ausgehärtete, polymere Verarbeitungsprodukte, wobei letztere im optimalen Falle keinerlei Epoxidgruppen mehr enthalten. Der Übergang ist fließend, die meisten kommerziell erhältlichen Harzsysteme sind Mischungen verschiedener Kettenlängen. Der Grund dafür sind die chemischen Eigenschaften der Epoxidgruppe und die Art und Weise der Herstellung.

Die meisten Epoxidharze werden mittels einer basenkatalysierten Veretherung von mehrfunktionellen Alkoholen mit Epichlorhydrin dargestellt. Eine Nebenreaktion davon ist die stark von der Stöchiometrie der Ausgangsstoffe abhängige Addition der phenolischen Endgruppe mit bereits gebildeten Epoxidharzen statt mit Epichlorhydrin. Weitere, die Kettenlänge nicht oder minimal beeinflussende, Nebenreaktionen sind die Hydrolyse der Epoxidgruppe, unvollständige Dehydrochlorierung (Elimination der Chlorgruppe im Anschluss an die Veretherung), abnormale Addition des Epichlorhydrins (am mittleren C-Atom statt an einem Endständigen) oder die Addition eines Epichlorhydrin- oder Epoxidharzmoleküls an eine durch eine der schon genannten Nebenreaktionen entstandene aliphatische Hydroxygruppe.[27, 28, 29]

Weitere Möglichkeiten zur Synthese von Epoxidharzen sind die Oxidation von ungesättigten Kohlenwasserstoffen (ungesättigte Fettsäuren, cycloaliphatische Epoxidharze) und die Epoxidierung durch Kondensation (Darzens Kondensation und Ylid-Kondensation).[28]

Das erste kommerziell erhältliche und bis heute meistverwendete Epoxidharz, DGEBA, ist in einer hohen Bandbreite an Kettenlängen erhältlich. Reines Monomer mit einem Schmelzpunkt von 43°C kann durch Destillation isoliert werden; durchschnittliche Kettenlängen mit $n \simeq 0.2$ (liquid epoxy resins, LERs) und $n = 2-35$ (solid epoxy resins, SERs) können durch verschiedene Produktionsverfahren dargestellt werden. Weitere gängige Harze sind das wegen seiner niedrigen Viskosität häufig als Reaktivverdünner eingesetzte DGEBF, das trifunktionelle TGPAP, das aufgrund seiner hervorragenden Materialeigenschaften aber auch wegen seines hohen Preises hauptsächlich in der Luft- und Raumfahrt Einsatz findende tetrafunktionelle TGMMDA und die oligofunktionellen Novolak-Epoxidharzsysteme (siehe Abb. 1).[27]

Trotz ihres im Vergleich zu alternativen Polymersystemen wie z.B. Phenol-

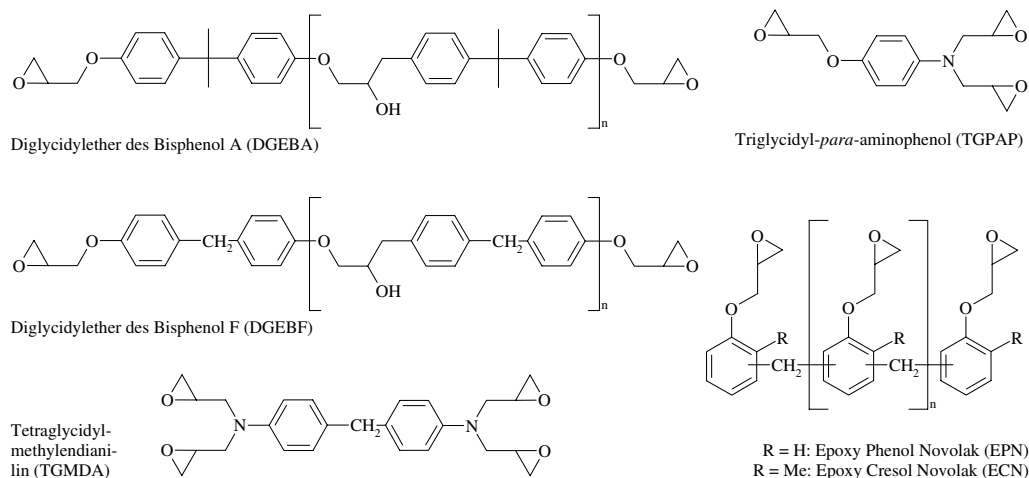


Abbildung 1: Einige der wichtigsten kommerziellen Epoxidharze.

harzen üblicherweise höheren Preises finden Epoxidharzsysteme aufgrund ihrer überragenden Verarbeitungs- (niedrige Rohviskosität, niedrige Schrumpfung beim Härten) und Materialeigenschaften (mechanische Stärke und Bruchzähigkeit, Widerstandsfähigkeit gegen Chemikalien und Feuchtigkeit, thermische und elektrische Eigenschaften) ein breites Einsatzgebiet. Mit etwa 50% sind Beschichtungen das Haupteinsatzgebiet, danach folgen mit 13% elektronische Anwendungen (z.B. Verkapselungen), Verbundwerkstoffe (8%) sowie Klebstoffe und Bindemittel (7%)¹. [29]

Dieses Verhältnis hat sich in den letzten Jahren zugunsten der Verbundwerkstoffe verschoben. Allgemein werden Verbundwerkstoffe im Transportwesen (hier insbesondere im Fahrzeugbau und in der Luft- und Raumfahrt), in der Elektro- und Elektronikindustrie, im Anlagenbau sowie im Sport und Freizeitbereich eingesetzt. Als Verstärkung der Polymermatrices dienen zu meist Natur-, Glas- und Karbonfasern. Besonders letztere sind aufgrund ihrer hervorragenden Eigenschaften und trotz ihres sehr hohen Preises das System der Wahl in Hochleistungsbereichen wie der Luft- und Raumfahrt sowie im militärischen Bereich. [30, 31]

Mit der Ausnahme von hochmolekularen Phenoxyharzen und epoxidbasierten Thermoplasten werden Epoxidharze mittels Härter genannten Substanzen in feste, unschmelzbare und unlösliche dreidimensional vernetzte Duro mere umgewandelt. Eine große Anzahl an verschiedenartigsten Härtern steht

¹Zahlen für die USA, 1992.

zur Verfügung; die Wahl des Härters ist wie die Wahl des Harzes von einer Vielzahl an Parametern wie z.B. dem Verarbeitungsverfahren, Standzeiten, Härtingsbedingungen, den gewünschten Materialeigenschaften und anderen abhängig. Gängige Kategorien von Härtern und deren Eigenschaften sind [27, 32, 33]:

- Aliphatische Amine: *Vorteile:* niedrige Viskosität, niedrige Härtetemperatur, niedrige Kosten; *Nachteile:* kurze Topfzeiten, schnelle Hitzeentwicklung, Toxizität, schlechte Hochtemperatureigenschaften, Feuchtaufnahme
- Cycloaliphatische Amine: *Vorteile:* niedrige Viskosität, lange Topfzeiten, niedrig- und hochtemperaturhärtbar, niedrige Toxizität, gute elektrische, mechanische und thermische Eigenschaften; *Nachteile:* niedrigere Reaktivität als aliphatische Amine, hohe Kosten
- Aromatische Amine: *Vorteile:* erstklassige Hochtemperatureigenschaften, Chemikalienbeständigkeit, lange Topfzeiten, Feuchtaufnahme; *Nachteile:* zumeist Feststoffe, lange Härtingszeiten, Toxizität, Inkompatibilität mit Harzen
Wichtige aromatische aminische Härter sind in Abb. 2 angeführt.
- Amidoamine: *Vorteile:* niedrige Viskosität, gute Topfzeiten, niedrige Härtetemperatur, hohe Bruchzähigkeit; *Nachteile:* Hochtemperatureigenschaften, Inkompatibilität mit Epoxidharzen
- Anhydride: *Vorteile:* niedrige Temperaturentwicklung, gute thermische, mechanische und elektrische Eigenschaften, lange Topfzeiten, niedrige Viskosität; Chemikalienbeständigkeit *Nachteile:* lange Härtung bei hohen Temperaturen
- Dicyandiamid (DICY, siehe Abb. 3): *Vorteile:* gute elektrische Eigenschaften, hohe Temperaturwiderstandskraft; *Nachteile:* Inkompatibilität mit Epoxidharzen, niedrige Glasübergangstemperaturen (T_g)

Alle vorausgehend genannten - aufgrund ihrer Reaktivspezies unter dem Begriff „anionische Härtung“ zusammengefassten - Methoden zur Härtung von Epoxidharzen können durch „Beschleuniger“ genannten Spezies (z.B. Imidazole, tertiäre Amine, Metallkomplexe) beschleunigt oder - durch Katalyse der Homopolymerisation der Epoxidgruppen - gänzlich obsolet gemacht werden. Durch Lewis-Säuren wie $AlCl_3$, BF_3 und $TiCl_4$ kann - analog „kationische Härtung“ genannte - kationische Polymerisation ausgelöst

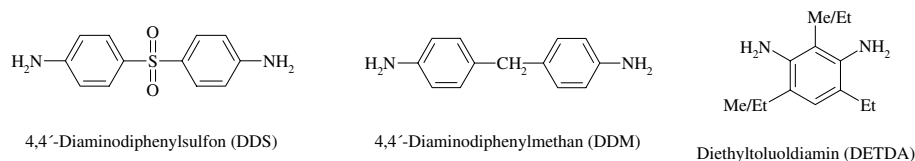


Abbildung 2: Einige der wichtigsten kommerziellen aminischen aromatischen Härter.

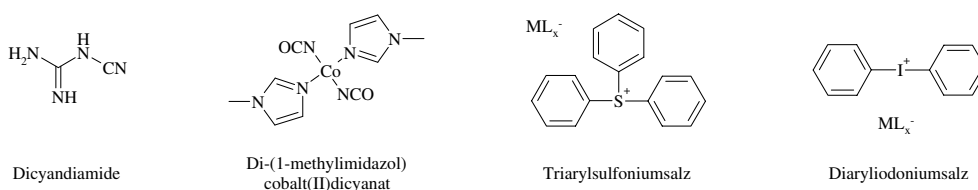


Abbildung 3: Ausgewählte Härter- und Initiatorsysteme.

werden.[34] Entsprechende Verarbeitungs- und Materialeigenschaften und damit genügend Aufmerksamkeit erlangte diese Art der Härtung allerdings erst in Kombination von „Initiatoren“ genannten Spezies wie z.B. Diaryliodonium- und Triarylsulfoniumsalzen (siehe Abb. 3) und Strahlung (z.B. Licht-, e^- - oder Röntgen-) [35].

Im Rahmen dieser Arbeit sind ungehärtete $[\text{Harz/Härter(/Additiv)}_{\text{roh}}]$, gehärtete $[\text{Harz/Härter(/Additiv)}_{\text{geh}}]$ und gehärtete, kohlefaserverstärkte (Carbon Fibre-Reinforced Composites) $[\text{Harz/Härter(/Additiv)}_{\text{CFRC}}]$ Epoxidharzsysteme entsprechend gekennzeichnet.

1.3 Flammschutz von Epoxidharzmaterialien

Da Epoxidharze über unzureichende Brandeigenschaften verfügen, besteht generell die Notwendigkeit des Flammschutzes. FSM für Epoxidharzsysteme [36, 37, 38] lassen sich in zwei Gruppen einteilen: additive (nichtreaktiv) oder integrative (reaktiv). Im Bereich der Hochleistungsepoxydharze sind die meistgenutzten additiven FSM eingekapselter roter Phosphor [39, 40], Triphenylphosphat [41, 42, 43], Dekabromdiphenylether [44] und Al-Phosphinate [45]. Weiters werden anorganische Hydroxyverbindungen (z.B. $\text{Al}(\text{OH})_3$ [39, 43, 45]) eingesetzt, doch gerade deren Einsatz bedingt aufgrund der Notwendigkeit hoher Konzentrationen starke Einbußen insbesondere bei

den mechanischen Kennwerten und dem Verarbeitungsverhalten. Hierdurch ist der Einsatz dieser Epoxidharzsysteme in faserverstärkten Laminaten mittels Injektionsverfahren [Resin Transfer Moulding (RTM) und Resin Injection (RI) [46, 47, 48, 49]] stark eingeschränkt oder sogar unmöglich.

Steigender Bedeutung im Bereich von Epoxidharzmaterialien nicht nur zum Flammenschutz erfreuen sich auch nano-Partikel, bis dato vor allem kationische Tone [50, 51]. Kürzlich wurden Arbeiten zu organomodifizierten Nanokompositen auf Magnesium-Aluminium-Schichthydroxidbasis publiziert, welche im UL94HB-Test² erstmals für Nanokomposites ohne weitere Additive selbstverlöschend wirken [52].

Eine weitere, allerdings bis dato nicht kommerzialisierte Möglichkeit zum Flammenschutz von Epoxidharzen ist die Zugabe von phosphorhaltigen Oligo- oder Polymeren. Dies stellte sich bei einigen der untersuchten Epoxidharzsysteme insbesondere im Bezug auf deren materialwissenschaftlichen Eigenschaften als vorteilhaft heraus.[53, 54, 55, 56, 57]

Um die wichtigen mechanischen Eigenschaften und Verarbeitungsparameter von Hochleistungsepoxidharzen zu erhalten werden sowohl Präformulierungen von Tetrabrombisphenol A mit Epoxidharzen als auch dessen Diglycidylether als reaktives Flammenschutzmittel eingesetzt. Mit ≈ 20 gew.% Brom wird in glasfaserverstärkten Epoxidharzmaterialien ausreichender Flammschutz erreicht, allerdings mit den schon genannten Nachteilen.[58, 59, 60] Im Leiterplattenbereich gewinnen in letzter Zeit Präformulierungen sowohl von 9,10-Dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-oxid (DOPO) [61, 62, 63] als auch von dessen Hydroquinonderivat (DOPO-HQ) [63, 64, 65, 66] (Abb. 4) als halogenfreie Varianten an Bedeutung.

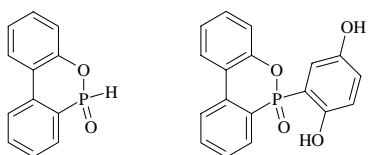


Abbildung 4: DOPO (links) und DOPO-HQ (rechts).

Eine weitere intensiv diskutierte Möglichkeit zum integrativen Flammschutz von Epoxidharzen besteht im Einsatz von aromatischen phosphorhaltigen Di- oder Triaminen als Härter. Die Synthesen sowie die Material- und Flammsechutzeigenschaften der phosphorhaltigen Härter **1-5** [26, 41, 67, 68, 69, 70, 71, 72, 73, 74, 75, 76, 77, 78, 79, 80, 81, 82] (Abb. 5) sowie von Härtern auf Basis von DOPO [**6-10** [83, 84, 85] (Abb. 6)] wurden diskutiert.

²zum UL94HB-Test siehe Kap. 2.2 auf S. 10.

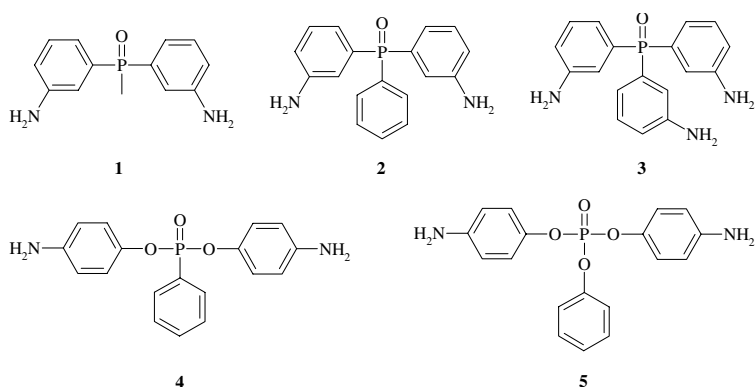


Abbildung 5: Verschiedene literaturbekannte phosphorhaltige aromatische Amine.

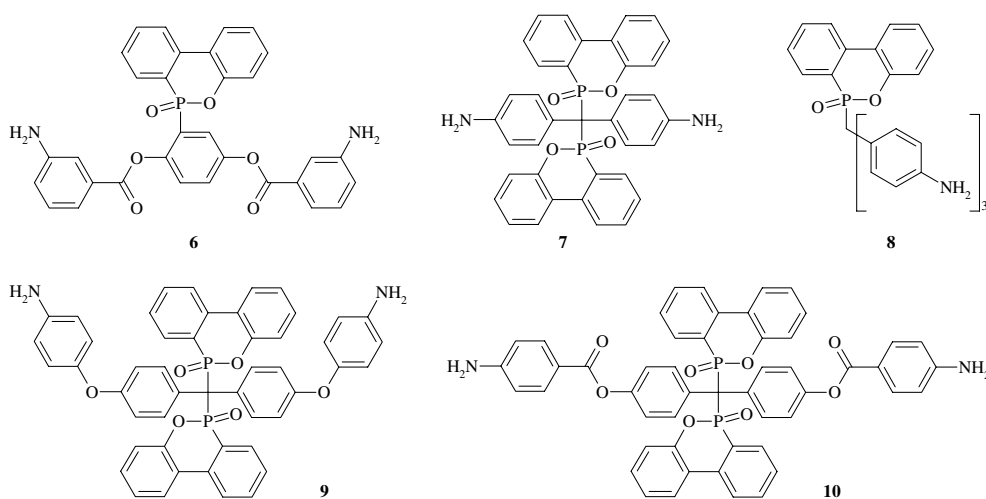


Abbildung 6: Verschiedene literaturbekannte aromatische Amine auf Basis von DOPO.

1.4 Ziel der Arbeit

Ziel dieser Arbeit ist es Wege zur Synthese neuartiger phosphorhaltiger, aromatischer Amine aufzuzeigen. Diese sollten Verwendung als Härter in Epoxidharzen finden. Sowohl die Flammschutz- als auch Materialeigenschaften der auf ihnen basierenden Epoxidharz- und kohlefaserverstärkten Kompositmaterialien wurden untersucht.

Im Rahmen dieser Arbeit werden Wege zur Darstellung vergleichbarer, phosphorhaltiger Diaminotriphenylverbindungen, die sich nur durch die unterschiedliche Anzahl von am Phosphor gebundenen Sauerstoffatomen unterscheiden, vorgestellt. Ein bereits literaturbekanntes Phosphinoxid, ein Phos-

phinat, ein Phosphonat sowie ein Phosphat sollten für vergleichende Untersuchungen sowohl des Pyrolyse- und Brandverhaltens als auch der materialwissenschaftlichen und Verarbeitungseigenschaften der auf ihnen basierenden Epoxidharz- und kohlefaserverstärkten Kompositsysteme herangezogen und damit allgemeine Rückschlüsse auf den Einfluss der chemischen Umgebung am Phosphor ermöglicht werden.

Da Diaminophosphinate als Härter von Epoxidharzsystemen bis dato nicht beschrieben worden sind, wurden zwei neuartige Variationen des Diaminotriphenylphosphinats auf analoge Weise dargestellt. Damit sollen materialwissenschaftliche Untersuchungen der entsprechenden Epoxidharzsysteme ermöglicht werden.

Ein weiteres Ziel der Arbeit ist es Wege zur direkten Nitrierung des DOPO-Ringsystem aufzuzeigen. Weiterhin sollten Möglichkeiten zur Reduktion der entstandenen Nitroverbindungen untersucht werden. Auf diesem Weg sollten Systeme gefunden werden, die als Härter für Epoxidharze verwendet werden können.

Ein weiteres Diamin auf Basis von DOPO wurde über die Addition von DOPO an eine Dinitroiminoverbindung und die anschließende Reduktion der Nitrogruppen gewonnen. Es wurde auf seine Flammschutz- als auch auf seine Materialeigenschaften hin untersucht.

Die synthetisierten aminischen Härter wurden systematischen Untersuchungen betreffend ihres Einsatzes in kohlefaserverstärkten Verbundwerkstoffen unterzogen. Zum Vergleich wurden ebenfalls entsprechende Verbundwerkstoffe auf Basis von literaturbekannten Additiven und kommerziellen Härtern dargestellt. Auf diese Weise werden allgemeine Gesetzmäßigkeiten und Tendenzen im Flammschutz von kohlefaserverstärkten Epoxidharzsystemen aufgezeigt sowie basierend auf Mechanismusuntersuchungen (Gas- und Festphase) deren Flammschutzeffizienz charakterisiert und eingestuft.

2 Charakterisierung des Brandverhaltens von Epoxidharzmaterialien

2.1 Limiting Oxygen Index (LOI)

Die Bestimmung des Limiting Oxygen Index (LOI) [86] ist eine der am häufigsten angewandten Methoden zur Charakterisierung der Brennbarkeit verschiedenster Materialien, da zur Ermittlung reproduzierbarer Ergebnisse nur wenig Probenmaterial und relativ geringer apparativer Aufwand erforderlich ist. Abb. 7 zeigt die schematische Darstellung einer Apparatur zur Bestimmung des LOI. Dieser eignet sich zur Charakterisierung von festen Materialien, Schäumen, Polymerfilmen, Bekleidungen und Überzügen und bezeichnet die minimale Sauerstoffkonzentration in einem Sauerstoff/Stickstoff-Gemisch, bei der das bereits entzündete Probenmaterial ohne weitere Energiezufuhr nicht erlischt.[87]

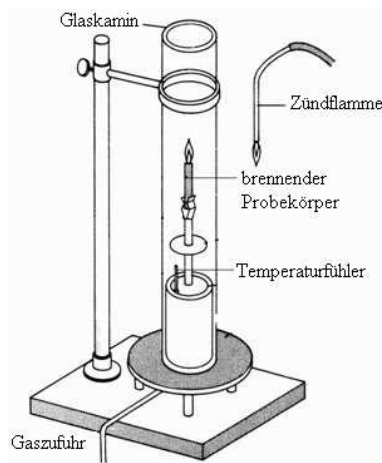


Abbildung 7: Darstellung einer Apparatur zur Bestimmung des LOI.

2.2 Brennbarkeitsprüfung nach UL94

In den UL94-(Underwriters Laboratories)-Vorschriften sind mehrere feuersicherheitliche Werkstoffprüfverfahren zusammengestellt, die der Klassifizierung und Qualifizierung von Festkörperanwendungen dienen. Von diesen sind vor allem das UL94V-(Vertical)- und das UL94HB-(Horizontal Burning)-Verfahren hervorzuheben. Bei ersterem wird ein vertikaler Probekörper ($125 \times 13 \text{ mm}^2$ mit variabler, anzugebender Stärke) durch definierte Flammwirkung entzündet (siehe Abb. 8), bei zweiterem ein horizontaler Pro-

benkörper von derselben Größe (siehe Abb. 9).[88] Die Klassifizierung erfolgt wie nachstehend erläutert:

- V-0 (UL94V): Der Brand endet zweimal innerhalb von 10s jeweils nach 10s Flammeinwirkung, Glühen nach 30s. Brennendes Tropfen ist NICHT erlaubt.
- V-1 (UL94V): Der Brand endet zweimal innerhalb von 30s jeweils nach 10s Flammeinwirkung, Glühen nach 60s. Brennendes Tropfen ist NICHT erlaubt.
- V-2 (UL94V): Der Brand endet zweimal innerhalb von 30s jeweils nach 10s Flammeinwirkung, Glühen nach 60s. Brennendes Tropfen ist erlaubt.
- HB (UL94HB): Die Brandrate ist weniger als 40mm pro Minute oder der Brand endet vor der 100mm Marke.

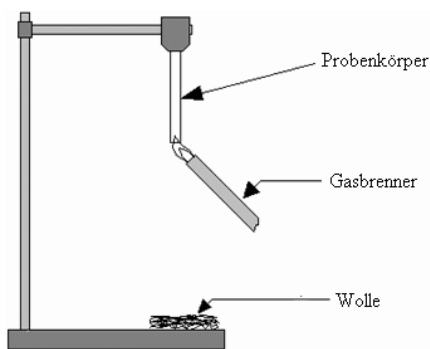


Abbildung 8: Schematische Darstellung des vertikalen Brenntests nach UL94V.

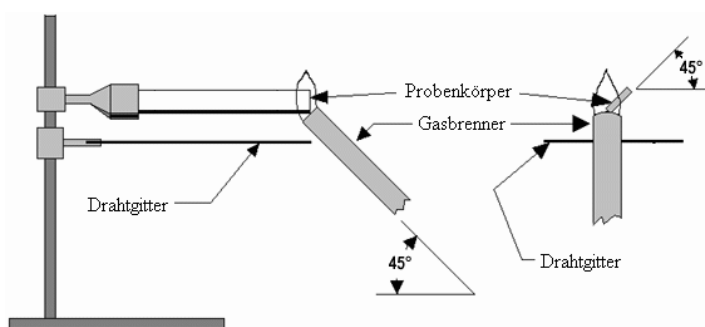


Abbildung 9:
Schematische Darstellung des horizontalen Brenntests nach UL94HB.

Die UL94HB-Klassifizierung ist die am leichtesten zu bestehende und daher niedrigste aller UL94-Klassifizierungen. Die Gründe hierfür sind, dass erstens die Probe nicht selbstauslöschend sein muss und zweitens die horizontal brennende Flamme den Probenkörper weit weniger aufheizt als die vertikal brennende.

2.3 Cone Kalorimetrie

Die Cone Kalorimetrie [89] ist eine kalorimetrische Messmethode und beruht auf dem Sauerstoffverbrauchsprinzip. Dieses besagt, dass die freigesetzte Wärme pro Einheit verbrauchtem Sauerstoffes bei einer Vielzahl üblicherweise in Brandszenarien anzutreffender organischer Substanzen ungefähr gleich ist.[90, 91] Der Name stammt vom konus-(cone)-förmigen Heizstrahler der die Probe mit einer definierten Strahlungsenergie erhitzt (siehe Abb. 10). Die Vorteile bei der Simulation von Brandszenarien gegenüber anderen kalorimetrischen Methoden sind die relativ einfache Versuchsdurchführung, die vergleichsweise unbedeutenden systematischen und statistischen Fehlerquellen und die hohe Anzahl an bestimmmbaren Messwerten.[92, 93]

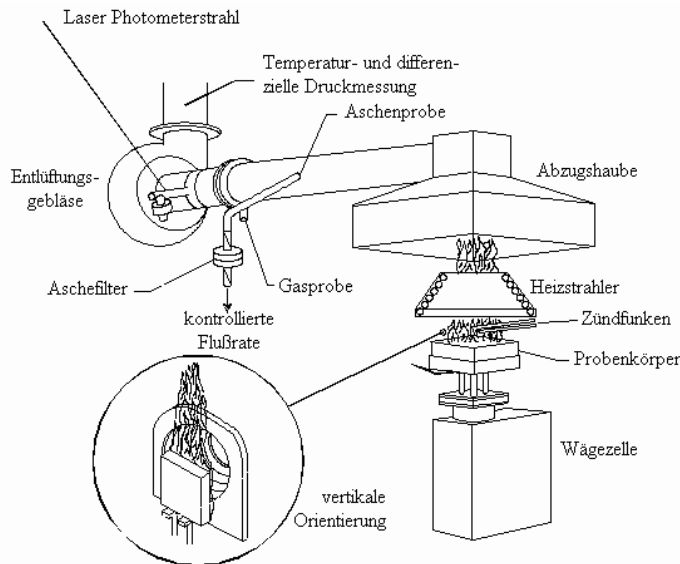


Abbildung 10: Darstellung eines Cone Kalorimeters.

Das Funktionsprinzip und die dabei gemessenen Werte lassen sich wie folgt zusammenfassen: Der Heizstrahler erhitzt den Probenkörper mit einer definierten Strahlungsenergie. Sobald sich eine ausreichend große Konzentration an entflammbaren Gasen bildet werden diese vom Zündfunken entzündet, und die Probe beginnt zu brennen. Das Abzugsgebläse sorgt dabei einerseits für eine ständige Frischluftzufuhr am Probenkörper und damit für eine konstante Sauerstoffkonzentration und andererseits dafür, die gesamten Verbrennungsprodukte den verschiedenen Messgeräten zuzuführen. Über die Abgasstromrate und die gemessene Sauerstoffkonzentration lässt sich unter Anwendung des Sauerstoffverbrauchsprinzips die zeitabhängige Rate der freigesetzten Wärme pro Flächeneinheit [Heat Release Rate (HRR)] bestimmen. Die Waagezelle misst den Masseverlust der Probe; mittels batchweiser Gaspro-

benentnahme und/oder online-Beobachtung mittels Photometer werden die Konzentrationen verschiedenster Rauchgase (z.B. CO, CO₂, H₂O, HCN, HCl, HBr, SO₂, NO_x, unverbrannte Kohlenwasserstoffe) bestimmt. Die Menge an entstandenem Ruß kann mittels definierter Gasstromentnahme, Aschefilter und anschließendem Auswiegen eruiert werden.

Aus der zeitabhängigen HRR lassen sich drei für die Charakterisierung von Werkstoffen wichtige Parameter herauslesen:

- Vom Versuchsbeginn bis zum Zeitpunkt der Entzündung [Time to Ignition (TTI)] konnte sich keine ausreichende Menge an brennbaren Gasen bilden um vom Zündfunken entzündet zu werden. Die TTI erkennt man leicht am schlagartigen Anstieg der HRR.
- Das Maximum der HRR [Peak of Heat Release Rate (PHRR)] ist der größte während der gesamten Versuchsdurchführung gefundene Wert der HRR.
- Die gesamte freigesetzte Wärme [Total Heat Release (THR)] wird durch Integration der HRR über den gesamten Versuchszeitraum bestimmt.

Abb. 11 zeigt eine repräsentative HRR-Kurve. Vereinfachend lässt sich sagen, dass eine hohe TTI und niedrige PHRR und THR einen Werkstoff mit guten Brandeigenschaften ausmachen.

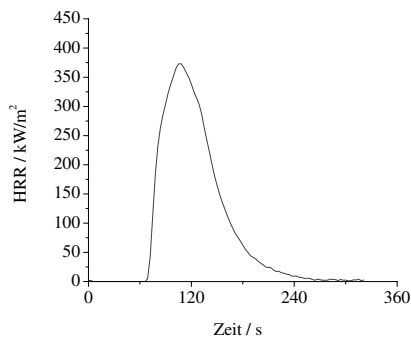


Abbildung 11: Zeitlicher Verlauf der HRR eines repräsentativen Probenkörpers.

2.4 Pyrolysis-Combustion Flow Calorimetry (PCFC)

Der Einsatz der Cone Kalorimetrie wird im wesentlichen durch den großen Bedarf an Probenmaterial im mittleren bis oberen Grammbereich limitiert.

Der Einsatz von Probenmengen im Milligrammbereich wird durch die viel schwerer zu erreichende Oberflächenhomogenität unterschiedlicher Probenkörper einerseits und durch die schwierige Übertragbarkeit der Brandeigenschaften von kleinen und kleinsten Probenkörpern auf große Brandszenarien limitiert.

In der ebenfalls auf dem Sauerstoffverbrauchsprinzip basierenden Pyrolysis-Combustion Flow Calorimetry [94] wird zur Überwindung dieser Probleme vereinfachend die vollständige physikalische und chemische Trennbarkeit von Pyrolyse- und Brandzone angenommen und experimentell ausgeführt. Im sogenannten Pyrolizer wird die Probe unter einem inerten Gasstrom mittels eines Temperaturgradienten zersetzt und die dabei entstehenden Gase im aufgeheizten sogenannten Combustor unter Sauerstoffzufuhr verbrannt. Die Gaszusammensetzung kann hierbei variiert werden, üblicherweise wird jedoch synthetische Luft gewählt.

Die PCFC liefert mit der Cone Kalorimetrie vergleichbare Daten; durch die schon genannte Trennung der Pyrolyse- und Brandzone und weitere Vereinfachungen (wie z.B. der angelegte lineare Wärmegradient) ist die Vergleichbarkeit jedoch eingeschränkt.

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Phosphorhaltige Diaminotriphenylverbindungen mit unterschiedlicher chemischer Umgebung am Phosphor

Im Rahmen dieser Arbeit wurden drei analoge aromatische und phosphorhaltige Diamine, die sich nur durch die unterschiedliche Anzahl von am Phosphor gebundenen Sauerstoffatomen unterscheiden, erstmals dargestellt. Das Phosphinat **14**, das Phosphonat **16** und das Phosphat **18** (Abb. 12) wurden für vergleichende Untersuchungen sowohl vom Pyrolyse- und Brandverhalten als auch von den materialwissenschaftlichen und Verarbeitungseigenschaften der auf ihnen basierten Epoxidharzsysteme und deren Kohlenfaserkomposite herangezogen und damit allgemeine Rückschlüsse auf den Einfluss der chemischen Umgebung am Phosphor ermöglicht.

Hergenrother *et al.* [26] untersuchten den Einfluss von phosphorhaltigen Komponenten, die sich unter anderem durch die unterschiedliche Anzahl von am Phosphor gebundenen Sauerstoffatomen unterscheiden, auf Flammschutz- und Pyrolyseeigenschaften in Epoxidharzsystemen. In dieser Arbeit wurden phosphinoxid-, phosphonat- und phosphat-, jedoch keinerlei phosphinatbasierte Reaktivkomponenten eingesetzt. Dies, fehlende strukturelle Ähnlichkeiten - so wurden z.B. sowohl Epoxidharz- als auch aminische Phosphorkomponenten eingesetzt, was im weiteren Verlauf den Einsatz unterschiedlichster Co-Komponenten bedingte - und die ausschließliche Untersuchung von Reinharzsystemen lassen viele Fragen offen und limitieren die Vergleichbarkeit der untersuchten Systeme beachtlich.

Aufgrund des elektronenziehenden und damit in die *meta*-Position dirigierenden Einflusses von am Aromaten gebundenen P-Gruppen bei der elektrophilen, aromatischen Substitution ist die Synthese der *para*-Analoge von **2** und **14** in einem vertretbaren Rahmen nicht denkbar. Aus Gründen der Vergleichbarkeit wurden deshalb - trotz des erheblich höheren Preises von *meta*-Nitrophenol im Vergleich zu seinen Regioisomeren - die Diamine **16** und **18** in der Form dargestellt.

3.1.1 Darstellung von phosphorhaltigen Diaminotriphenylverbindungen

Liu *et al.* [75] beschrieben eine von Triphenylphosphinoxid ausgehende Synthese der Verbindungen **11** und **2**. Dieses wurde durch Nitrierung in Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure in 70% Ausbeute in die entsprechende Dinitroverbindung und durch anschließende Reduktion durch Zinn(II)-chlorid und Salzsäure in 90% in die gewünschte Diaminoverbindung umgesetzt (Abb. 12).

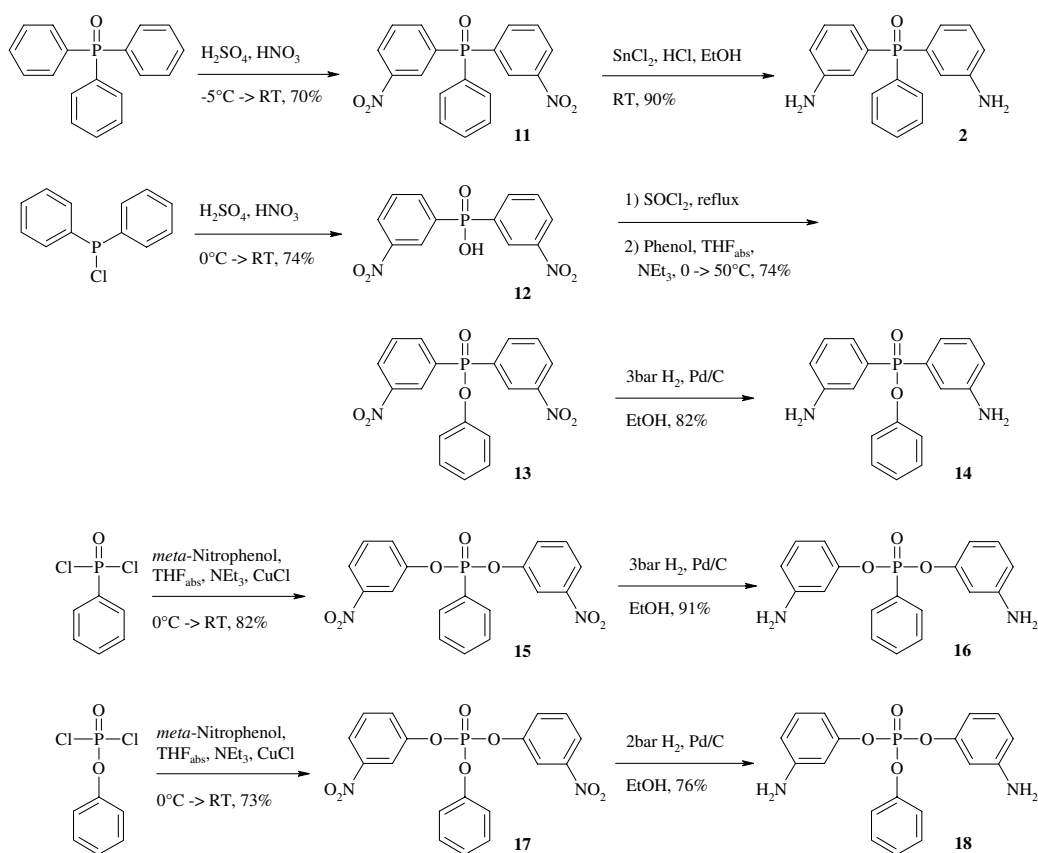


Abbildung 12: Darstellung phosphorhaltiger Diaminotriphenylverbindungen mit unterschiedlicher chemischer Umgebung am Phosphor.

Die Phosphinsäure **12** wurde durch simultane Hydrolisierung, Oxidation und Nitrierung von Chlorodiphenylphosphin in Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure in 74% Ausbeute dargestellt. Die Ausbeute wurde dabei gesteigert (keine Ausbeute angegeben [95], 45% d.T. [96]) und die spektro-

skopischen Angaben ergänzt. Die Säure wurde in kochendem Thionylchlorid zum entsprechenden nicht isolierten Säurechlorid umgewandelt. Dieses wurde mit Phenol in einer Gesamtausbeute von 74% verestert. Der entstandene Nitroester **13** ist bereits bekannt, Sukhorukova *et al.* [97] stellten jedoch keine Arbeitsvorschrift und auch keinerlei spektroskopische Daten zur Verfügung. **13** wurde durch Pd/C und Wasserstoff in einer Ausbeute von 82% zum Diamin **14** reduziert.

Zur Umsetzung von Phenylphosphonsäuredichlorid und Phenylphosphorsäuredichlorid mit *meta*-Nitrophenol zu den Verbindungen **15** und **17** wurde die Methode von Liu *et al.* - verwendet zur Synthese des Phenylphosphonsäureesters **4** und des Phosphorsäureesters **5** (Abb. 5 auf S. 8) - adaptiert [73, 75]. Die Verbindungen wurden in 82% bzw. 73% erhalten und mittels Pd/C und Wasserstoff hydriert. Die Diamine **16** und **18** wurden in 91% bzw. 76% gewonnen.

3.1.2 Verarbeitungs- und Materialeigenschaften von Epoxidharzmaterialien auf Basis von phosphorhaltigen Diaminotriphenylverbindungen

Alle dargestellten phosphorhaltigen Diaminotriphenylverbindungen (**14**, **16** und **18**) außer **2** sind bei einem Epoxidaminequivalentverhältnis von bis zu 1:1 vollständig in DGEBA löslich. Die relative Reaktivität der verschiedenen Härter bezüglich der Reaktion von primären Amin und Epoxid kann über die Zeit bis zur Gelbildung verglichen werden. Gemäß Florys Theorie der Gelbildung [98] ist die Umsetzung bei der Gelbildung konstant und unabhängig von der Temperatur - vorausgesetzt, dass die Netzwerkstruktur nur eine Funktion der Umsetzung ist. Die Umsetzung bei der Gelbildung (x_{gel}) kann mit

$$x_{\text{gel}} = \sqrt{\frac{r}{(f_e - 1)(f_a - 1)}}$$

berechnet werden. Unter Verwendung des Epoxidaminoequivalentverhältnis $r=1:1=1$, der Epoxidfunktionalität $f_e=2$ und der Aminofunktionalität $f_a=4$ ergibt dies eine Umsetzung bei der Gelbildung $x_{\text{gel}}=0.58$. Die Zeiten bis zur Gelbildung für die untersuchten phosphorhaltigen Diaminotriphenylverbindungen bei 180°C und der angeführten Stöchiometrie werden in Tab. 1 zusammengefasst. Es lässt sich eine Reaktivitätsreihenfolge von **2**>**14**>**16**≈**18**>DDS erstellen.[99]

Tab. 2 zeigt die Glasübergangstemperaturen der gehärteten Epoxidharz-

Härter	Zeit bis $x_{\text{gel}}=0.58$ / s
DDS	1316
2	265
14	336
16	400
18	389

Tabelle 1: Zeit bis zur Erreichung des Gelzustandes (x_{gel}) für die ungehärteten Epoxidharzmaterialien auf Basis von phosphorhaltigen Diaminotriphenylverbindungen und DGEBA bei 180°C; Epoxidaminequivalentverhältnis von 1:1.

materialien auf Basis von phosphorhaltigen Diaminotriphenylverbindungen. Aufgrund eines ungewöhnlichen - den schlechten Lösungseigenschaften von **2** in DGEBA zugeschriebenen - thermischen Verhaltens von DGEBA/**2**_{geh} bei einem Epoxidaminequivalentverhältnis von 1:0.8 kann die Höhe der Glasübergangstemperatur allerdings nur abgeschätzt werden ($\approx 200^\circ\text{C}$). Die Reihung der Glasübergangstemperaturen von

$$\text{DGEBA}/\mathbf{2}_{\text{geh}} > \text{DGEBA}/\mathbf{14}_{\text{geh}} > \text{DGEBA}/\mathbf{16}_{\text{geh}} > \text{DGEBA}/\mathbf{18}_{\text{geh}}$$

korreliert mit der Anzahl der am Phosphor gebundenen Sauerstoffatome der eingesetzten Härter.[99]

Härter	T_g
DDS	170
14	172
16	121
18	103

Tabelle 2: Glasübergangstemperaturen der gehärteten Epoxidharzmaterialien auf Basis von phosphorhaltigen Diaminotriphenylverbindungen und DGEBA; Epoxidaminequivalentverhältnis von 1:0.8.

3.1.3 Pyrolyse- und Brandeigenschaften von Epoxidharzmaterialien auf Basis von phosphorhaltigen Diaminotriphenylverbindungen

Die Maxima der Masseverlusten und die Rückstände bei 900°C der Epoxidharzsysteme basierend auf DGEBA einerseits und DDS, **2**, **14**, **16** sowie **18** andererseits werden in Tab. 3 zusammengefasst. Das Epoxidaminequivalentverhältnis dieser Systeme beträgt 1:0.8 und der Gesamtphosphorgehalt $\approx 2.5\%$. Die Zersetzung von DGEBA/DDS_{geh} und DGEBA/**2**_{geh} beginnt bei ähnlichen Temperaturen. Die Zersetzungstemperaturen von DGEBA/**14**_{geh}, DGEBA/**16**_{geh} und DGEBA/**18**_{geh} liegen deutlich darunter. Dieses Verhalten ist für Epoxidharzmaterialien die Phosphonate und Phosphate enthalten charakteristisch und kann der im Vergleich zur P-C-Bindung schwächeren

P-O-C-Bindung zugeschrieben werden. Der Rückstand von DGEBA/DDS_{geh} bei 900°C beträgt 14% (Tab. 3). Der Rückstand von DGEBA/**2**_{geh} beträgt bereits 19%. Mit zunehmender Anzahl der Sauerstoffatome im Härter nimmt dieser immer weiter zu.[100]

	DTG _{max} / °C	Rückstand bei 900°C / gew.%
DDS	405	14
2	414	19
14	355	24
16	348	27
18	345	30

Tabelle 3: Thermogravimetrische Daten für gehärtete Epoxidharzformulierungen auf Basis von phosphorhaltigen Diaminotriphenylverbindungen und DGEBA; Epoxidaminequivalentverhältnis=1:0.8; 10°C/min.

Mit den bereits beschriebenen Harzen auf Basis von phosphorhaltigen Diaminotriphenylverbindungen wurden Kohlefaserverbundwerkstoffe dargestellt. Die Brennbarkeit dieser Verbundwerkstoffe hinsichtlich LOI und UL94 wird in Tab. 4 gezeigt. Die kohlefaserverstärkten Materialien können nach deren LOI wie folgt geordnet werden:

$$\text{DGEBA/}\mathbf{2}_{\text{CFRC}} > \text{DGEBA/}\mathbf{16}_{\text{CFRC}} \geq \text{DGEBA/}\mathbf{14}_{\text{CFRC}} > \text{DGEBA/DDS}_{\text{CFRC}} > \text{DGEBA/}\mathbf{18}_{\text{CFRC}}$$

In Übereinstimmung mit den LOI-Ergebnissen besteht nur DGEBA/**2**_{CFRC} den vertikalen UL94-Test, während alle anderen Materialien lediglich mit HB klassifiziert werden können.[100]

	LOI / vol.%	UL94
DDS	31	HB
2	39	V-1
14	34	HB
16	36	HB
18	29	HB

Tabelle 4: LOI- und UL94-Ergebnisse kohlefaserverstärkter Epoxidharzsysteme auf Basis phosphorhaltiger Diaminotriphenylverbindungen und DGEBA; Epoxidaminequivalentverhältnis=1:0.8.

Die TTI aus den Cone Kalorimetrie-Messungen zeigt eindeutige Unterschiede im Zündungsverhalten der verschiedenen Proben (Tab. 5). Die Reihenfolge ist

$$\text{DGEBA/}\mathbf{2}_{\text{CFRC}} < \text{DGEBA/}\mathbf{14}_{\text{CFRC}} = \text{DGEBA/}\mathbf{16}_{\text{CFRC}} = \text{DGEBA/}\mathbf{18}_{\text{CFRC}} < \text{DGEBA/DDS}_{\text{CFRC}}$$

und korrespondiert damit sehr gut mit den Zersetzungstemperaturen der

entsprechenden Reinharzsysteme. Nur DGEBA/**2**_{CFRC} bildet hier eine Ausnahme; die kürzere TTI kann auf geringere Homogenität oder schlechtere Aushärtung aufgrund der durch die geringe Löslichkeit von **2** in DGEBA benötigten Handlaminiertechnik zurückgeführt werden.[100]

	Masse / g	TTI / s	PHRR / kW/m ²	THR / MJ/m ²	Rückstand / %
DDS	42.3	122	322	23	75
2	45.1	79	240	25	68
14	43.6	105	355	22	77
16	44.8	106	450	23	74
18	44.3	107	529	22	77

Tabelle 5: Cone Kalorimetrie-Ergebnisse kohlefaserverstärkter Epoxidharzsysteme auf Basis phosphorhaltiger Diaminotriphenylverbindungen und DGEBA; Epoxidaminequivalentverhältnis=1:0.8; die Werte entsprechen dem arithmetischen Mittel von zwei Probenkörpern; externer Wärmefluss=35kW/m².

Die THR der fünf untersuchten Systeme ist ungefähr gleich groß. Verglichen zum DGEBA/DDS_{CFRC} Epoxidharzsystem zeigte DGEBA/**2**_{CFRC} jedoch eine klare Reduktion der PHRR während sie bei DGEBA/**14**_{CFRC}, DGEBA/**16**_{CFRC} und DGEBA/**18**_{CFRC} darüber liegt. Die Höhe der PHRR der vier phosphorhaltigen Epoxidharzsysteme steigt mit der Anzahl der Sauerstoffatome in den Härtern. Die Rückstände nach der Verbrennung liegen alle im selben Bereich, mit Ausnahme von DGEBA/**2**_{CFRC}, dessen Rückstand deutlich darunter liegt. Für die phosphorhaltigen Systeme korrespondiert dies gut mit den Ergebnissen der thermogravimetrischen Analyse, die eine Steigerung des Rückstandes mit steigender Anzahl der am Phosphor gebundenen Sauerstoffe zeigt.[100]

Aus diesen Ergebnissen kann geschlossen werden, dass für kohlefaserverstärkte Epoxidharzverbundwerkstoffe die flammhemmende Wirkung nicht wesentlich von der Rückstandsbildung/dem Charring abhängt. Die im Vergleich zu den anderen Systemen trotz der ähnlichen THR und des niedrigen Rückstandes niedrige PHRR von DGEBA/**2**_{CFRC} kommt durch die Flamminhibition durch während des Brandes entstandenen Spezies zustande (Gasphasenmechanismus). Der mit 60vol% bereits sehr hohe Kohlestoffanteil erklärt diese Befunde; der relative Einfluss von Charring wird dadurch entscheidend gesenkt.[100] Eine alternative Erklärung wäre ein durch unverbrannte Kohlefaserverstärkung vergrößertes Oberflächen/Volumenverhältnis, welches

Gasphasenmechanismen gegenüber dem durch Charring verursachten Oberflächenschutz bedeutender werden ließe.

3.2 Darstellung von Diaminodiphenylphosphinsäureestern

Materialwissenschaftliche Untersuchungen (hoher T_g , niedrige Molmasse zwischen zwei Verknüpfungen [99]) gaben Anlass zu der Vermutung, dass während der Härtung von DGEBA mit **14** Umesterungsreaktionen am Phosphor unter Abspaltung und nachfolgender Verdampfung von Phenol zusätzliche Verknüpfungspunkte schaffen würden. Um dies zu überprüfen und eventuelle Gesetzmäßigkeiten aufzudecken, wurden zwei Variationen von **14** synthetisiert, namentlich die Phosphonsäureester **20** sowie **22** (Abb. 13). Analog zur Synthese von **14** wurden die Diamine über die entsprechenden Dinitroverbindungen **19** sowie **21** dargestellt. Erstere ist bereits bekannt und wurde sowohl mittels Diazotierung von **6** (keine Synthesevorschrift [101]) als auch über die Nitrierung von Diphenylphosphinsäuremethylester (Ausbeute: 98% d.T. [102]) dargestellt (Abb. 13). Die spektroskopischen Daten wurden im Rahmen dieser Arbeit ergänzt und vervollständigt.

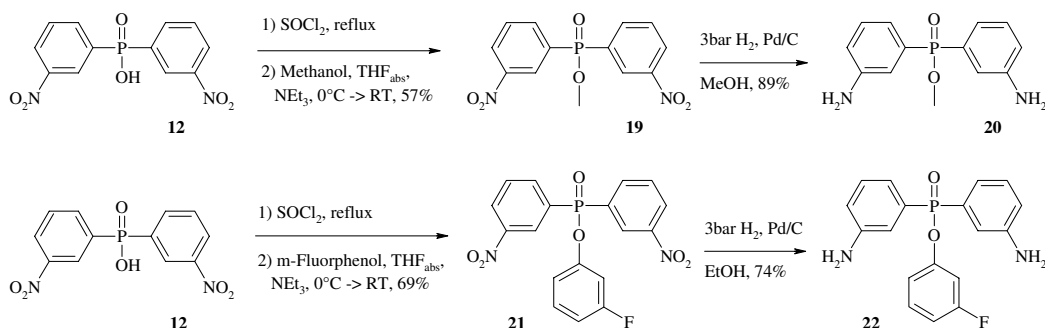


Abbildung 13: Synthese weiterer Diaminophosphinsäureester.

Die Methylgruppe wurde gewählt um eine aliphatische Vergleichssubstanz - die auch ansonsten eine interessante Alternative zur Phenylgruppe wäre - betrachten zu können. Die Fluorphenylgruppe wurde gewählt, da aufgrund des ähnlichen Siedepunktes aber einer stark gesteigerten (Gasphasen-)acidität [103] - und damit einem anhydridischerem Charakter der POC-Bindung - es zu verstärkter Umesterung und damit zu im Gegensatz zur Phenylgruppe veränderten Materialeigenschaften kommen sollte (Tab. 6). Dies wäre ein

starkes Indiz für die Umesterung am Phosphor und würde interessante neuartige Aspekte der Epoxidharzchemie offenbaren.

	Kp / °C	ΔG_{600}^0 / kcal/mol
Phenol	182	
<i>ortho</i> -Fluorphenol	152	2.6
<i>meta</i> -Fluorphenol	178	5.8
<i>para</i> -Fluorphenol	185	3.9

Tabelle 6: Siedepunkte und ΔG_{600}^0 für die Reaktion:
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + \text{XC}_6\text{H}_4\text{O}^- \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{O}^- + \text{XC}_6\text{H}_4\text{OH}$
 der Fluorphenolisomere.

Um erste Informationen über mögliche Umesterungsreaktionen am Phosphor bei der Härtung mit Epoxidharzen zu gewinnen, wurde **14** bei 180°C (typische Härtungsbedingungen) in 50-fachen molarem Überschuss in 1-Oktanol gerührt. Hierbei konnten jedoch auch nach 12h (weit über den typischen Härtungsbedingungen) keinerlei Reaktionsprodukte gefunden werden.

Um den Phosphorgehalt der Diaminoverbindungen und der daraus resultierenden Epoxidharze zu steigern bzw. den Anteil der Phosphorkomponenten senken zu können und aufgrund der guten flamm-schützenden Eigenschaften von DOPO-Derivaten wurde analog zur Synthese der schon genannten Phosphinate die DOPO-basierte Hydroxyverbindung (10-Oxo-10*H*-9-oxa-10 λ^5 -phosphaphenanthren-10-yl)-methanol (Dopoform) [104] eingeführt. Dies gelang in einer Ausbeute von 52% der Theorie (Substanz **23**); die daran anschließende Reduktion der Nitrogruppen durch Pd/C und Wasserstoff ergab **24** in 68% (Abb. 14). Aufgrund der Unlöslichkeit der Dinitroverbindung in Alkoholen musste hierzu jedoch DMF eingesetzt werden, welches sich im Anschluss an die Reaktion mittels Vakuum und Wärme nicht im notwendigen Ausmaß zerstörungsfrei entfernen ließ. Auch die Kristallisation der Diaminoverbindung in verschiedensten Lösungsmitteln gelang nicht. Sie konnte deshalb nicht für materialwissenschaftliche und flammtechnische Untersuchungen herangezogen werden.

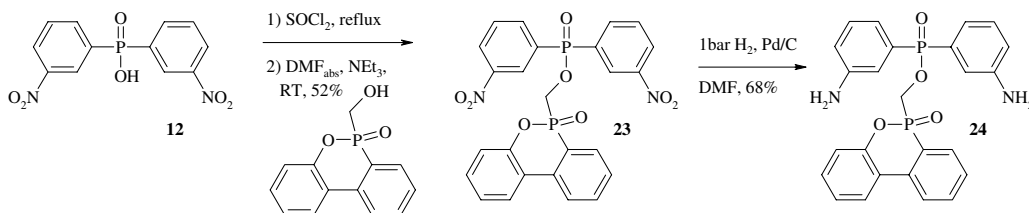


Abbildung 14: Darstellung des auf Dopoform basierenden Diaminophosphinats **24**.

3.3 Additionsprodukte von 9,10-Dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-oxid und Iminen

3.3.1 Darstellung der Additionsprodukte von 9,10-Dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-oxid und Iminen

Aldehyde und Ketone reagieren bereitwillig unter Ausschluss von Wasser mit primären Aminen zu Iminen [105]. An diese wiederum können PH-aktive Spezies wie z.B. Phosphonsäurediester [106], Phosphinsäureester [107] und sekundäre Phosphinoxide [108] in einer 1,2-Addition addiert werden. Als Modellsystem zur Synthese von entsprechenden DOPO-Derivaten wurde die Substanz **25** ausgehend von *para*-Toluidin und *para*-Tolualdehyd in einer Eintopfprozedur dargestellt (Abb. 15). Der erste Schritt - die Darstellung des entsprechenden Imins - wurde nach Bolognese *et al.* [109] unter Verwendung von katalytischen Mengen *para*-Toluolsulfonsäure ausgeführt. Die *para*-Methylgruppen wurden zur Vereinfachung der NMR-spektroskopischen Untersuchungen gewählt; dies stellte sich jedoch aufgrund der problemlosen Synthese als überflüssig heraus. Eines der beiden Diastereomere von **25** konnte rein isoliert werden und wurde zur Charakterisierung herangezogen. Die isolierte Gesamtausbeute betrug 84%.

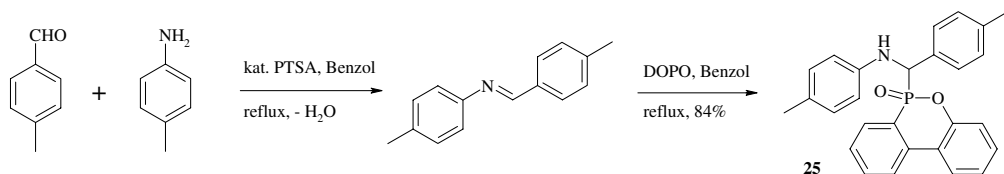


Abbildung 15: Modellsynthese zur Addition von DOPO an aromatische Imine.

Als ebenso problemlos stellte sich die analoge Reaktion von *meta*-Nitrobenzaldehyd, *meta*-Nitroanilin und DOPO heraus; die schwerlösliche Dinitroverbindung **26** konnte in 97% Ausbeute dargestellt werden (Abb. 16). Es war geplant, ausgehend von dieser Substanz die aromatische Diaminoverbindung **27** mittels Pd-katalysierter Reduktion mit Wasserstoff darzustellen. Diese Synthesebedingungen in Kombination mit Dimethylformamid oder Dimethylacetamid als Lösungsmittel führten jedoch zu einer weitgehenden Polymerisation des Eduktes oder unbekannter Zwischenstufen (starke Verbreiterung der NMR-Banden).

Die Reduktion gelang schließlich in einer Suspension des schwerlöslichen **26**

mit Ethanol als Lösungsmittel. Hierbei entstanden einerseits wiederum große Mengen eines unidentifizierten, in Ethanol unlöslichen Polymers (starke Verbreiterung der NMR-Banden) und andererseits ein reines Diastereomer der gewünschten Diaminoverbindung **27** in einer Ausbeute von 30%. Die Bildung der unlöslichen, polymeren Verbindung bedingte jedoch den Einsatz großer Mengen des Katalysators Pd/C. Die Ursachen für die selektive Reduktion eines der beiden Diastereomere von **26** konnten nicht aufgeklärt werden.

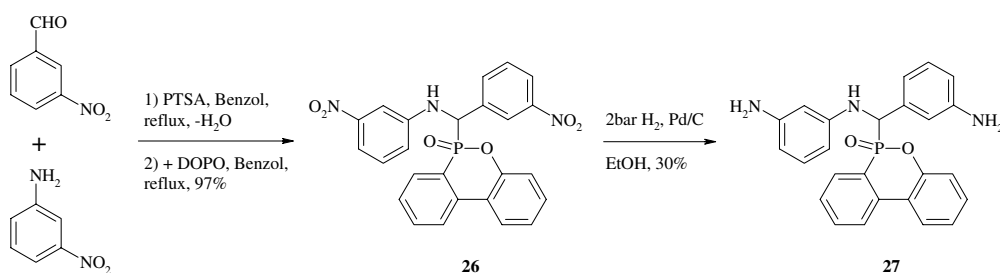


Abbildung 16: Darstellung des auf DOPO basierenden Diamins **27**.

3.3.2 Verarbeitungs- und Materialeigenschaften von Epoxidharzmaterialien auf Basis von *N*-[(3-Aminophenyl)-(10-oxo-10*H*-9-oxa-10 λ^5 -phosphaphenanthren-10-yl)-methyl]-benzene-1,3-diamin

Das Diamin **27** löst sich bei 80-90°C und einem Epoxidaminoequivalent-verhältnis von 1:0.8 (aufgrund angenommener großer sterischer Hinderung und damit deutlich reduzierter Reaktivität der sekundären NH-Gruppe wurde diese willkürlicherweise nicht miteinberechnet) vollständig in DGEBA. Der mittels DSC gemessene Wärmefluss als Funktion der Zeit unter nicht-isothermen Bedingungen für dieses System wird in Abb. 17 gezeigt. Daraus lassen sich eine Onsettemperatur von $\approx 135^\circ\text{C}$ und ein Peak des Wärmeflusses bei $\approx 170^\circ\text{C}$ ablesen. Damit ist der Härter **27** in DGEBA wesentlich reaktiver als DDS (Onsettemperatur $\approx 180^\circ\text{C}$, Peak des Wärmeflusses bei $\approx 230^\circ\text{C}$ [110]). Dies lässt sich auf die im Gegensatz zur Sulfongruppe des DDS elektronenschiebende Wirkung der sekundären Amino- sowie der Alkylfunktionalität und damit zu einer erhöhten Nukleophilie der beiden NH₂-Gruppen zurückführen.

Abb. 18 zeigt drei konsekutive DSC-Messungen des DGEBA/**27**_{geh}-Epoxidharzsystems unter nicht-isothermen Bedingungen. Als Glasübergangstempe-

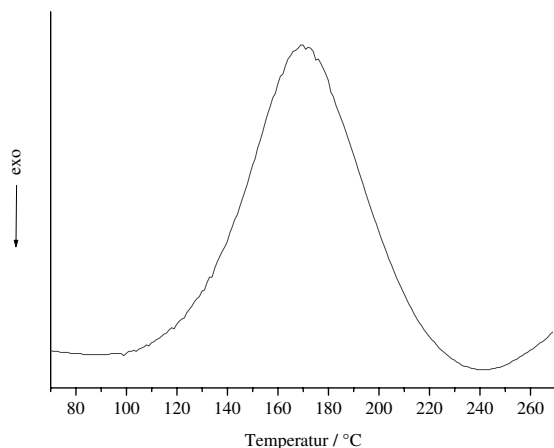


Abbildung 17: Wärmefluss als Funktion der Zeit unter nicht-isothermen Bedingungen für DGEBA/**27**_{roh}; gemessen mittels DSC.

ratur ist das arithmetische Mittel der Temperaturen der letzten beiden Messungen beim Schnittpunkt der Messkurve mit der Winkelhalbierenden der Basiskurven vor und nach der Glasumwandlung definiert [111]. Auf diese Weise konnte eine Glasübergangstemperatur von 169°C ermittelt werden. Diese liegt in der Nähe von DDS ($T_g \approx 170^\circ\text{C}$ [110]) und ist damit in einem sehr hohen Bereich. Möglicherweise ist hierfür die sekundäre NH-Gruppe als weitere - wenn auch weniger reaktive - Verknüpfungsstelle verantwortlich. Dies konnte jedoch anhand der vorhandenen Daten nicht geklärt werden.

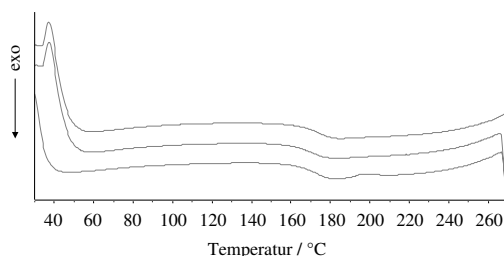


Abbildung 18: Drei konsekutive DSC-Messkurven von DGEBA/**27**_{geh} unter nicht-isothermen Bedingungen; Reihenfolge von unten nach oben.

3.3.3 Pyrolyse- und Brandeigenschaften von Epoxidharzmaterialien auf Basis von *N*-[(3-Aminophenyl)-(10-oxo-10*H*-9-oxa-10 λ^5 -phosphaphenanthren-10-yl)-methyl]-benzene-1,3-diamin

Die thermische Zersetzung von gehärtetem DGEBA/**27**_{geh} wird einerseits durch einen scharfen Zersetzungsschritt mit einem Maximum der Massenverlustrate bei 344°C und andererseits durch einen daran anschließenden langsamen und nahezu linearen Massenverlust charakterisiert (Abb. 19, Tab. 7). Der im Vergleich zu DGEBA/DDS_{geh} und DGEBA/**38**_{geh}³ [110] sehr frühe

³zum DOPO-basierten aromatischen Diamin **38** siehe Kap. 3.4.3 auf S. 32.

Zersetzungsbeginn wird - da alle anderen Gruppierungen auch in den beiden anderen Systemen vorhanden sind - auf eine geringe thermische Stabilität der N-C-P-Gruppierung zurückgeführt.

Bei 750°C verbleibt ein im Vergleich zu anderen Epoxidharzsystemen wie z.B. DGEBA/DDS_{geh} und DGEBA/**38**_{geh} äußerst geringer Rückstand von lediglich 3gew.%. Dies unterstreicht die bereits erwähnte thermische Instabilität der N-C-P-Gruppierung; beim Bruch dieser Gruppierung verbleiben lediglich relativ kleine Fragmente, welche leicht in die Gasphase übergehen können. Außerdem verbleibt in diesem Falle der Phosphor nicht in der Festphase und scheidet somit als saurer Verkohlungskatalysator (Charring) aus.

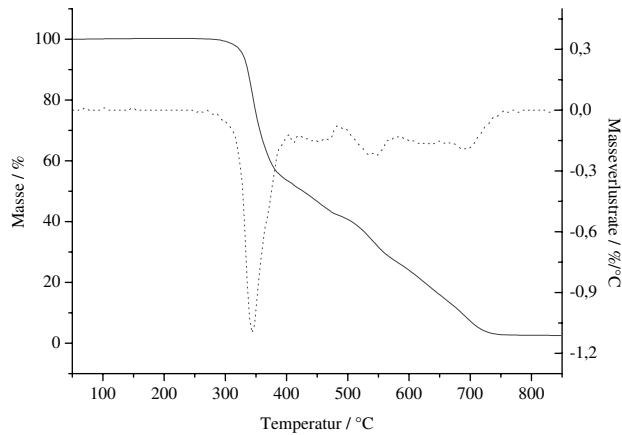


Abbildung 19: Masse (durchgezogene Linie) und Massenverlustrate (gestrichelte Linie) unter Stickstoffatmosphäre von DGEBA/**27**_{geh}.

	DTG _{max} / °C	Rückstand bei 750°C / gew. %
DDS	405	16
38	390	35
27	344	3

Tabelle 7: Thermogravimetrische Daten für Epoxidharzsysteme basierend auf DGEBA einerseits sowie **27** und zwei Vergleichshärtern andererseits; Epoxidaminequivalentverhältnis=1:0.8; 10°C/min.

Abb. 20 zeigt eine PCFC-(Pyrolysis-Combustion Flow Calorimeter)-Kurve von DGEBA/**27**_{geh}. Die Temperatur bei der PHRR von 363°C (Tab. 8) korreliert gut mit der Temperatur des Maximums der Massenverlustrate und genauso wie bei DGEBA/**38**_{geh} kommt es zu einer Reduzierung der THR im Vergleich zu DGEBA/DDS_{geh}. Die fehlende Übereinstimmung beim Rückstand in der TGA und PCFC bei 750°C (im Gegensatz zu den beiden Vergleichsproben [110]) kann nicht restlos geklärt werden; da die Zersetzung von DGEBA/**27**_{geh} erst in diesem Temperaturbereich endet ist möglicherweise eine instrumentell-experimentelle Verzögerung der PCFC hierfür verantwortlich.

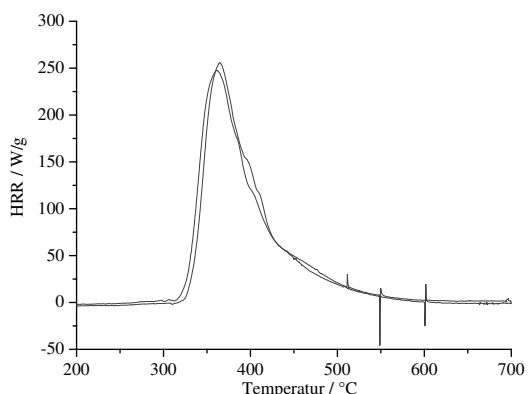


Abbildung 20: PCFC-Kurven von DGEBA/**27**_{geh}.

	P-Gehalt /gew. %	T _{PHRR} / °C	THR / kJ/g	Rückstand bei 750°C / gew. %
DGEBA/DDSG _{geh}		415	21.3	11.8
DGEBA/ 38 _{geh}	4.5	400	17.1	30.7
DGEBA/ 27 _{geh}	2.3	363	18.5	21.6

Tabelle 8: PCFC-Daten für Epoxidharzsysteme basierend auf DGEBA einerseits sowie **27** und zwei Vergleichshärtern andererseits; die Werte entsprechen dem arithmetischen Mittel von zwei Messungen; Epoxidaminequivalentverhältnis=1:0.8.

3.4 Untersuchungen zur Nitrierung der Derivate des 9,10-Dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-oxid und zur Reduktion der resultierenden Nitrogruppe

3.4.1 Nitrierung von (2'-Hydroxybiphenyl-2-yl)-phosphinsäure

Die Phosphorsäureesterbindung von DOPO kann - synthetisch praktikabel - durch eine basisch katalysierte Hydrolyse gespalten werden [65]. Da das dabei entstehende Produkt (2'-Hydroxybiphenyl-2-yl)-phosphinsäure im Rahmen dieser Arbeit jedoch im sauren Milieu direkt weiterverarbeitet werden sollte, wurde die Bindungsöffnung mit heißer wässriger Essigsäure vollzogen (Abb. 21). Im Anschluss daran wurde dieses Zwischenprodukt in essigsaurer 18%iger HNO₃ - und damit unter sehr milden Bedingungen - nitriert. Ein ³¹P-NMR-Spektrum deutete zwei Hauptprodukte in jeweils ≈40% an; die *ortho*-Nitroverbindung **28** ($\delta P_{d_6-DMSO}=16.3\text{ppm}$) konnte mittels flüssigflüssig-Extraktion in ≈31% der Theorie und in ≈85% Reinheit isoliert wer-

den. Aufgrund der ähnlichen chemischen Verschiebung des zweiten, nicht isolierten Hauptproduktes im ^{31}P -NMR ($\delta\text{P}_{\text{d}_6\text{-DMSO}}=16.7\text{ppm}$) und des *ortho*- und *para*-dirigierenden Einflusses der aromatischen Hydroxygruppe kann davon ausgegangen werden, dass es sich hierbei um die analoge *para*-Verbindung handelt.

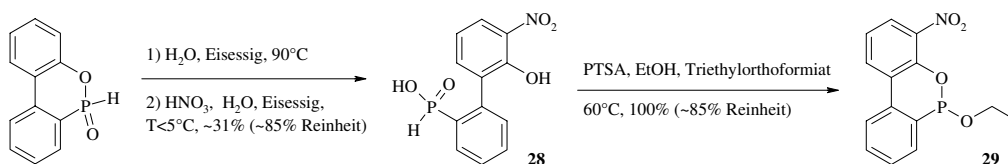


Abbildung 21: Nitrierung von (2'-Hydroxybiphenyl-2-yl)-phosphinsäure und anschließender Ringschluss zur trivalenten Phosphorverbindung **29** mit Triethylorthoformiat.

Die chemischen Verschiebungen von Nebenprodukten in einer Gesamtmenge von $\approx 15\%$ liegen im Bereich von $\delta\text{P}_{\text{d}_6\text{-DMSO}}=5\text{-}7\text{ppm}$. Angesichts der oxidierenden Umgebung und der chemischen Verschiebung von 10-Oxo-10*H*-9-oxa-10 λ^5 -phosphaphenanthren-10-ol ($\delta\text{P}_{\text{d}_6\text{-DMSO}}=7.2\text{ppm}$ [112]) kann davon ausgegangen werden, dass es sich hierbei um die analogen Phosphonsäurederivate handelt.

Der versuchte Ringschluss von **28** sowohl unter Vakuum bei 140°C nach C.-S. Wang *et al.* [65] als auch in kochendem Thionylchlorid im Argongegenstrom schlug fehl. In beiden Fällen liegen die chemischen Verschiebungen der Produkte wiederum im Bereich von $\delta\text{P}_{\text{d}_6\text{-DMSO}}=5\text{-}7\text{ppm}$. Dies spricht dafür, dass das Substrat wie schon bei der Nitrierung von (2'-Hydroxybiphenyl-2-yl)-phosphinsäure oxidiert wurde. Dass keinerlei weitere Produkte gefunden wurden spricht gegen die Möglichkeit der Disproportionierung; der Ausschluss von Luftsauerstoff in beiden Fällen gegen die Oxidation durch diesen. So verbleibt als einzige Möglichkeit die Oxidation durch die molekülinterne aromatische Nitrogruppe, welche z.B. in eine Nitroso-Gruppe reduziert werden könnte. Dieser Befund zeigte sich im Laufe dieser Arbeit wiederholt bei verschiedenen trivalenten Phosphorverbindungen in Anwesenheit einer aromatischen Nitrogruppe.

Kürzlich konnten wir zeigen, dass sich DOPO unter säurekatalysierter Einwirkung von Orthoformiaten in 10-*n*-Alkoxy-10*H*-9-oxa-10-phosphaphenanthrene (als Beispiel siehe Substanz **49** in Abb. 33 auf S. 37) umwandeln lässt [113]. Unter diesen Bedingungen konnte **28** ebenfalls in die trivalente Phosphorverbindung **29** umgewandelt werden, wobei nicht nur die Umwand-

lung in die trivalente Verbindung sondern auch der Ringschluss bewerkstelligt wurde.

Die geplante Umesterung mit aliphatischen Alkoholen und anschließende Michaelis-Arbuzov-Umlagerung [114, 115] nach [116] wird jedoch dadurch verhindert, dass der Phosphor von **29** bereits bei der für die Umesterung (100-120°C) benötigten Temperatur und weit vor den für die Michaelis-Arbuzov-Umlagerung (180°C) benötigten Temperatur wiederum durch die Wirkung der molekulinternen Nitrogruppe oxidiert wird. Die chemische Verschiebung der wesentlichen dabei entstehenden Produkte (>70%) liegt bei δP_{CDCl_3} =9.5-11.5ppm; zum Vergleich liegt die chemische Verschiebung des strukturell sehr ähnlichen **34** bei δP_{CDCl_3} =9.8ppm (Abb. 23 auf S. 30).

3.4.2 Modellversuche zur Nitrierung und zur anschließenden reduktiven Umsetzung von alkyl- und alkoxylierten Derivaten von 9,10-Dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-oxid

Eine Vielzahl an Methoden - u.a. Nitriersäure, HNO_3 /Essigsäure, wässrige HNO_3 , $Yb(OTf)_3/HNO_3$ /1,2-Dichlorethan [117] - wurde auf ihre Verwendbarkeit zur Nitrierung von alkylsubstituiertem DOPO hin überprüft; die erste führte zur Zerstörung des Edukts, die anderen sind zu schwach um das Ringsystem zu nitrieren. Erst der Einsatz von Acetanhydrid und $HNO_{3, \text{furn}}$ [118, 119, 120, 121] führte bei 10-Ethyl-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-oxid (**30**) zum Erfolg und erbrachte die *para*-Nitroverbindung **31** in einer Rohausbeute von $\approx 70\%$ der Theorie. **31** konnte mit 43% Ausbeute isoliert werden (Abb. 21). Nebenprodukte sind gemäß der Regel, dass Phenolgruppen in die *para*- und *ortho*-Position des aromatischen Ringes dirigieren, die entsprechenden *ortho*- und die Dinitroverbindungen. Aber auch die Nitrierung in *meta*-Position und am stark deaktivierten phosphortragenden Ring sind denkbar. Keines der potentiellen Nebenprodukte konnte isoliert werden. Durch Reduktion mit Wasserstoff über Palladium auf Kohle wurde das Amin **32** in einer Ausbeute von 90% gewonnen. Damit konnte die grundsätzliche Darstellbarkeit solcher aminischer DOPO-Systeme demonstriert werden.[110, 122]

Analog zur Nitrierung von **30** konnte aus 10-Propoxy-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-oxid (**33**) die Nitroverbindung **34** dargestellt werden (Abb. 23). Auch in diesem Fall betrug die Rohausbeute $\approx 70\%$; die isolierte Ausbeute betrug 37% der Theorie. Auch bei dieser Reaktion entstehen neben dem Hauptprodukt **34** weitere Nitrierungsprodukte, die nicht isoliert werden

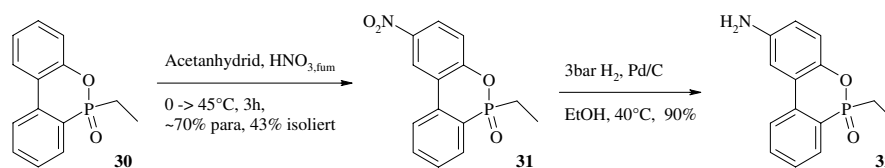


Abbildung 22: Modellsystem zur Nitrierung und Reduktion von alkylierten DOPO-Derivaten.

konnten. Die Auswertung der NMR-Spektren zeigte eine ähnliche Isomerenverteilung wie sie bei der Nitrierung von **30** erhalten wurde. Das ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung nach vollendeter Nitrierung wird in Abb. 24 gezeigt.

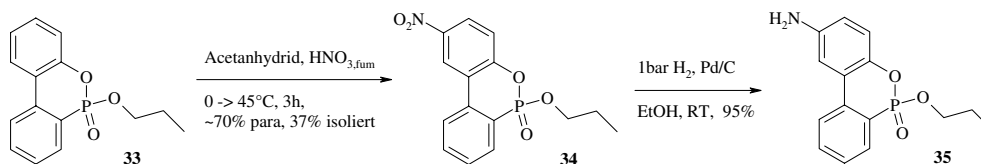


Abbildung 23: Modellsystem zur Nitrierung und Reduktion von alkoxylierten DOPO-Derivaten.

Von **34** konnten für die Röntgendiffraktometrie taugliche Kristalle gewonnen werden (Abb. 25). Der Torsionswinkel C1-C6-C7-C12 von 13.0° zwischen den beiden aromatischen Ringen in **34** unterstreicht erneut die strukturelle Ausnahmestellung des Ringsystems von DOPO (analoger Torsionswinkel in DOPO: 2.7°) im Vergleich zu seinen Derivaten; bis dato ist bei keinem ein derart niedriger analoger Torsionswinkel gefunden worden. Dies und damit verbundene chemische Eigenschaften von DOPO werden in [113] ausführlich diskutiert.

Die Reduktion der Nitrogruppe von **34** mit Palladium auf Kohle in Ethanol gelang problemlos in einer Ausbeute von 95% des Amins **35**. Dieselben Bedingungen auf eine nicht aufgetrennte Reaktionsmischung der Nitrierung von **33** ergab neben **35** eine große Bandbreite an nicht identifizierten Produkten. In einer Untersuchung mittels GC-MS konnte das dem Molekulargewicht entsprechende Gewichts Ladungsverhältnis von 289g/mol nur einmal - und zwar bei der Retentionszeit von **35** - gefunden werden. Analoge Beobachtungen wurden bei der Reduktion von **30** gemacht [110].

Die unterschiedlichen Regioselektivitäten bei der Nitrierung von (2'-Hydro-

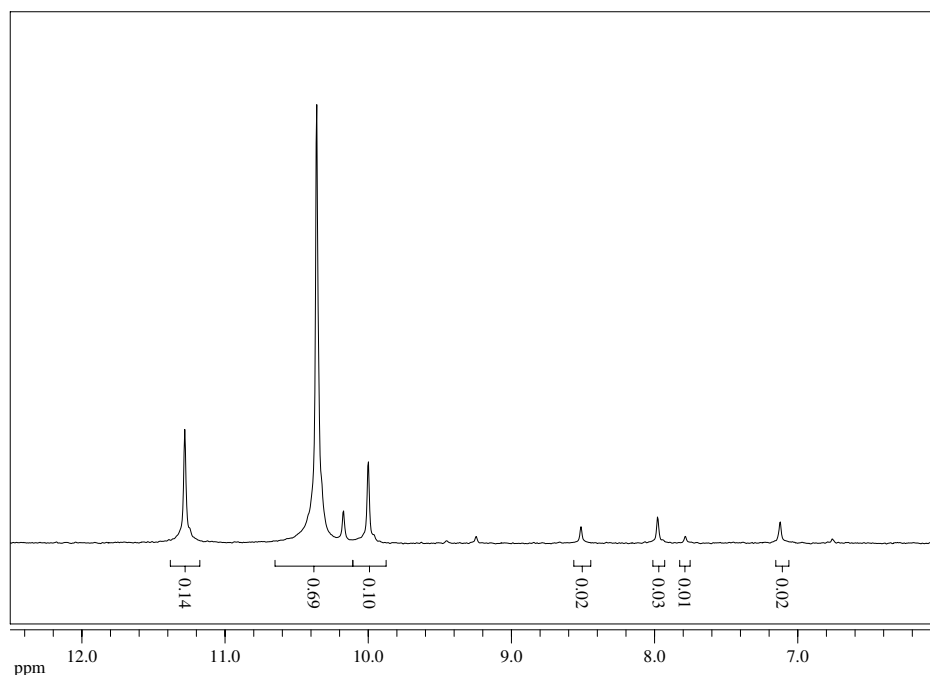


Abbildung 24: ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung nach vollendeter Nitrierung von **33**; 85%ige H_3PO_4 als externer Standard.

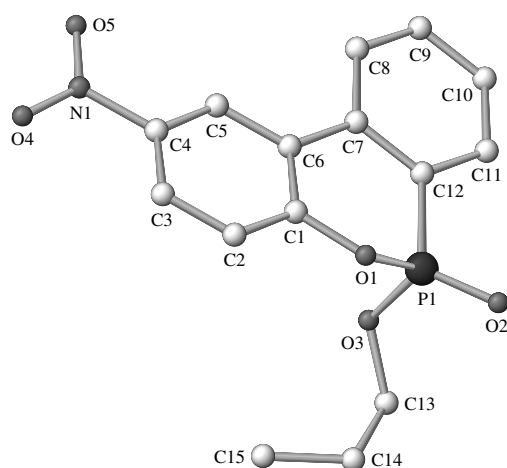


Abbildung 25: Die molekulare Struktur von **34** im Kristall (H-Atome sind ausgeblendet); gewählte Bindungslängen (Å): $\text{P1-O2}=1.457(2)$, $\text{P1-O3}=1.571(2)$, $\text{P1-O1}=1.6083(19)$, $\text{P1-C12}=1.762(3)$, $\text{N1-C4}=1.481(4)$; gewählte Bindungswinkel ($^\circ$): $\text{O2-P1-O3}=116.41(14)$, $\text{O2-P1-O1}=111.18(12)$, $\text{O3-P1-O1}=103.78(11)$, $\text{O2-P1-C12}=117.44(13)$, $\text{O3-P1-C12}=104.07(13)$, $\text{O1-P1-C12}=102.20(12)$, $\text{C1-O1-P1}=120.90(17)$, $\text{C13-O3-P1}=124.2(2)$.

xybiphenyl-2-yl)-phosphinsäure (*ortho* und *para* jeweils $\approx 40\%$, Kap. 3.4.1) einerseits sowie **30** und **33** (*ortho*: $\approx 15\%$, *para*: $\approx 70\%$) andererseits können sowohl auf die unterschiedlichen Nitrierungssysteme als auch auf die veränderte Ringstruktur zurückgeführt werden. Die freie Drehbarkeit der beiden aromatischen Ringe könnte durch eine größere mittlere Entfernung des Phosphors

und der daran gebundenen Reste von der *ortho*-Position für eine drastische Senkung der sterischen Hinderung verantwortlich sein. Aber auch deutlich unterschiedliche elektronische Einflüsse der Phenol- und der -OP-Gruppe sind denkbar.

3.4.3 Darstellung eines Diamins des butylenverbrückten Di-9,10-Dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-oxids

Mit Hilfe der in Kap. 3.4.2 beschriebenen Methode konnte das di-*para*-Amin **38** synthetisiert werden (Abb. 26). Ausgehend von **36** wurde die DOPO-basierte Verbindung **37** dargestellt. Hierbei erwies sich die extrem schlechte Löslichkeit der di-*para*-Nitroverbindung **37** als großer Vorteil, denn so konnte sie leicht in einer Ausbeute von 44% und etwa 85% Reinheit isoliert werden. Die Reduktion mit Wasserstoff und Pd/C zu **38** gelang in 73% und etwa 95% Reinheit.[110, 122]

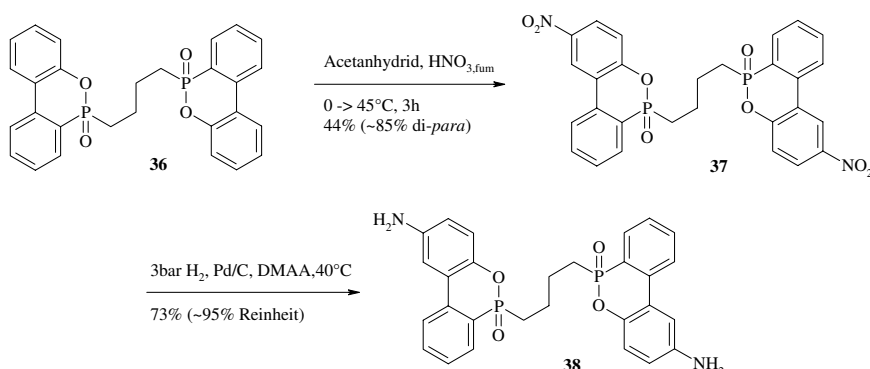
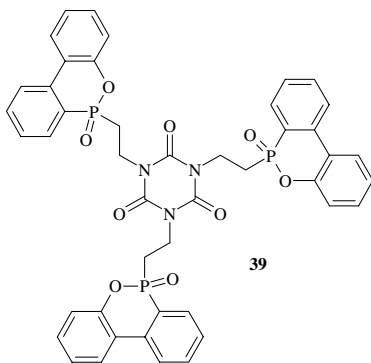


Abbildung 26: Darstellung einer Diaminoverbindung auf Basis von DOPO.

3.4.4 Versuche zur Darstellung eines Triamins auf Basis eines Derivats von 9,10-Dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-oxid und 1,3,5-Tris-(2-hydroxyethyl)-cyanursäure

Mit Hilfe der in Kap. 3.4.2 beschriebenen und in Kap. 3.4.3 zur Synthese des difunktionellen DOPO-basierten Härters **38** eingesetzten Methode sollte ein auf dem nach [116] dargestelltem DOPO-Derivat **39** (Abb. 27) basierendes Triamin dargestellt werden. Die Nitrierung von Verbindung **39** in Acetanhydrid und rauchender Salpetersäure gelang problemlos. So konnte einerseits

im ^1H -NMR das N-C-CH-C-Proton der *para*-Nitro-DOPO-Untereinheiten in der erwarteten Intensität von ≈ 0.7 detektiert werden (vgl. dazu ^1H -NMR von **32** [110]); andererseits ließ sich die Substanz in der ESI-MS nachweisen [$m/z=1013$ ($\text{M}+\text{Na}^+$), 991 ($\text{M}+\text{H}^+$), 967 ($\text{M}-\text{NO}_2+\text{Na}^+$)].



39

Abbildung 27: Flammenschutzmittel auf Basis von DOPO und 1,3,5-Tris-(2-hydroxyethyl)-cyanursäure.

Da die entsprechenden tri-*para*-Diastereomere nicht isoliert werden konnten, wurde das gesamte gewonnene Produktgemisch - gelöst in DMF - mit Wasserstoff und Palladium auf Kohle behandelt. Bei der Aufarbeitung des Reaktionsproduktes konnten große Mengen ($>70\%$) einer polymeren Substanz (starke Verbreiterung der NMR-Banden, schlechte Löslichkeit) abgetrennt werden; dieselbe polymere Substanz fand sich in geringen Mengen auch in der verbliebenen Produktmischung. Hauptbestandteil dieser waren jedoch die entsprechenden Triaminodiastereomere welche durch ESI-MS nachgewiesen wurden [$m/z=923$ ($\text{M}+\text{Na}^+$), 901 ($\text{M}+\text{H}^+$)]. Daneben wurden ebenfalls noch die entsprechenden Di- [$m/z=908$ ($\text{M}+\text{Na}^+$), 886 ($\text{M}+\text{H}^+$)] und Monoaminodiastereomere [$m/z=893$ ($\text{M}+\text{Na}^+$), 871 ($\text{M}+\text{H}^+$)] gefunden.

Hauptursache für das Anfallen der großen Menge an polymeren Nebenprodukten dürften die bereits in Kap. 3.4.2 angesprochenen nicht identifizierten Nebenreaktionen sein. So kann grundsätzlich eine maximale Ausbeute von $0.7^3 \approx 0.35$ an vollständig zu den entsprechenden Triaminodiastereomeren reduzierbaren tri-*para*-Nitrodiastereomeren erwartet werden. Aufgrund dieses Befundes lässt sich auch das Vorhandensein der Di- und Monoaminodiastereomere erklären; geringe Reste der entsprechenden Nitroverbindungen werden im Laufe der Reduktion und Aufreinigung überproportional angereichert.

Aufgrund der unbefriedigenden Qualität des Produktes wurde es keinen Brand-, Pyrolyse oder materialwissenschaftlichen Untersuchungen unterzogen.

3.4.5 Nitrierung und Folgereaktionen des Additionsproduktes von Acrylsäure und 9,10-Dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-oxid

Wie von Saito *et al.* [123, 124] beschrieben wurde DOPO mit Acrylsäure umgesetzt. Das dabei entstandene Produkt wurde nicht weiter isoliert sondern nach der in Kap. 3.4.2 beschriebenen Methode in 26% isolierter Ausbeute zur Carbonsäure **40** umgesetzt (Abb. 28). Mit dieser Substanz steht ein DOPO-Derivat zur Verfügung welches einerseits eine reduzierbare Nitrogruppe in *para*-Stellung und andererseits eine nicht irreversibel mit Acetanhydrid reagierende Reaktivgruppe trägt. Dies sollte den Zugang zu einer großen Bandbreite an darauf basierenden Mono-, Di- und Polyaminen ermöglichen.

Als Modellsystem zur reduktiven Umsetzung von Estern der Carbonsäure **40** wurde der Methylester **41** dargestellt. Mit Thionylchlorid als Kopplungsreagenz konnte dieses in 51% isolierter Ausbeute gewonnen werden. Als alternativer Zugang zu **41** wurde das entsprechende Carbonsäurechlorid mittels Thionylchlorid zerstörungsfrei dargestellt (Nachweis über ^{31}P -NMR). Dieses wurde anschließend in 40% isolierter Ausbeute mit Methanol verknüpft. Die Reduktion der Nitrogruppe mittels Wasserstoff und Palladium auf Kohle gelang problemlos und ergab das Amin **42** in einer isolierten Ausbeute von 83% der Theorie.

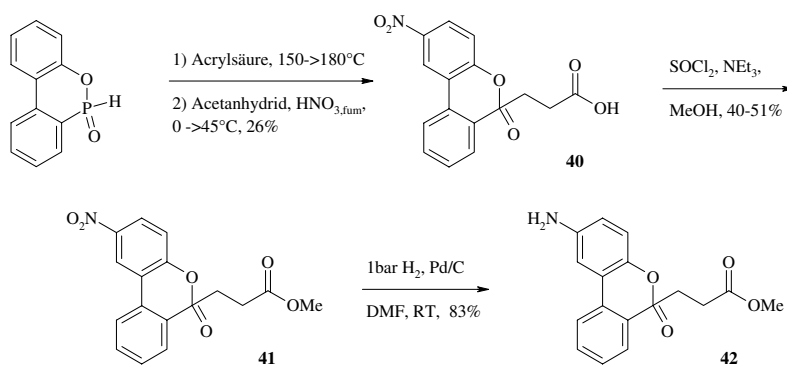
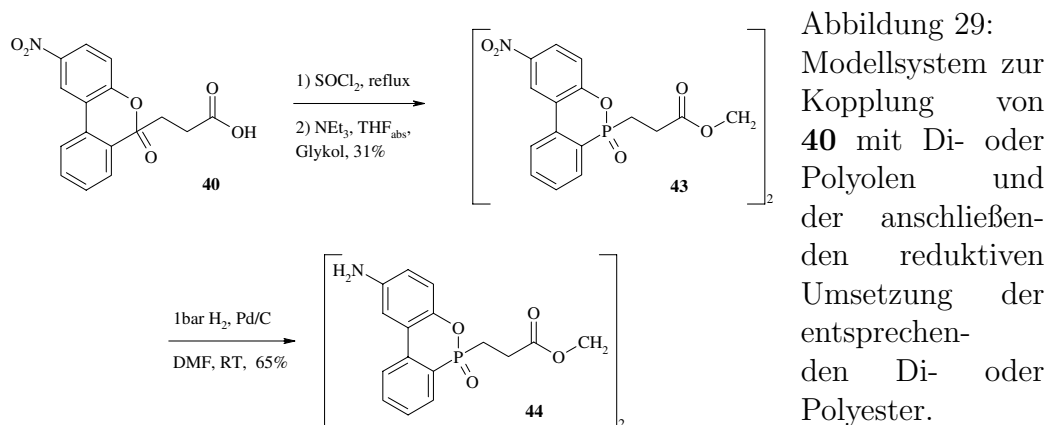


Abbildung 28: Modellsystem zur Nitrierung und Reduktion von DOPO-Acrylsäurederivaten.

Als Modellsystem zur Kopplung von **40** mit Di- oder Polyolen und der anschließenden reduktiven Umsetzung der entsprechenden Di- oder Polyester wurde zuerst der Glykoldiester **43** in einer isolierten Ausbeute von 31% synthetisiert (Abb. 29). Dabei wurde die bereits zur Darstellung von

41 mittels des intermediär dargestellten Carbonsäurechlorides verwendeten Methode angewandt. Die Dinitroverbindung **43** konnte mit Wasserstoff unter Verwendung von Palladium auf Kohle in einer isolierten Ausbeute von 65% zum Diamin **44** reduziert werden. Das bei der Reduktion als Lösungsmittel verwendete DMF konnte nicht vollständig entfernt werden; da es sich jedoch um ein Modellsystem handelte und nicht zur Verwendung in Epoxidharzen vorgesehen war, ist dieser Befund für die weitere Arbeit nicht von größerer Bedeutung.



Da der in Kapitel 3.4.4 beschriebene Ansatz zur Darstellung eines auf DO-PO und 1,3,5-Tris-(2-hydroxyethyl)-cyanursäure basierenden Triamins unbefriedigende Ergebnisse erbrachte, wurde alternativ 1,3,5-Tris-(2-hydroxyethyl)-cyanursäure mit dem intermediär dargestellten Carbonsäurechlorid von **40** in einer isolierten Ausbeute von 27% zu **45** umgesetzt (Abb. 30). Die Umsetzung von **45** mit Wasserstoff und Pd/C ergab jedoch nicht - wie bei **41** und **43** - das entsprechende Triamin sondern eine nicht identifizierte Produktmischung. Deren schlechte Löslichkeit und die starke Verbreiterung der NMR-Banden sprechen für eine polymere Mischung.

Zur Synthese von auf Carbonsäure **40** basierenden Diaminen wurde diese mit *meta*-Nitroanilin und *meta*-Nitrophenol in 70% bzw. 47% der Theorie zu den entsprechenden Dinitroverbindungen **46** (Abb. 31) bzw. **47** (Abb. 32) umgesetzt. Die Umsetzung des Amids **46** mit Pd/C und Wasserstoff ergab eine nicht identifizierte Produktmischung. Die schlechte Löslichkeit der Produkte und die starke Verbreiterung der NMR-Banden deuten wiederum einen polymeren Charakter an. Der Ester **47** ließ sich hingegen problemlos in DMAA mit Pd/C und Wasserstoff zu **48** in einer isolierten Ausbeute von 91% umsetzen. Das Lösungsmittel konnte jedoch bei ≈ 1 mbar nicht vollständig entfernt werden bevor die Zersetzungstemperatur von $\approx 130^\circ\text{C}$ erreicht war.

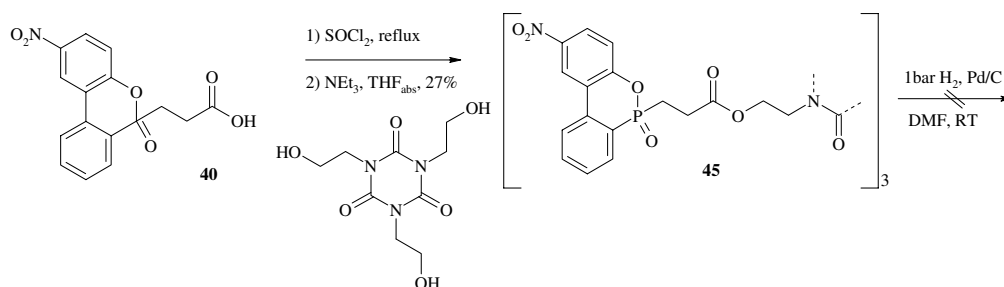


Abbildung 30: Ansatz zur Darstellung eines auf DOPO und 1,3,5-Tris-(2-hydroxyethyl)-cyanursäure basierenden Triamins.

Die Kristallisation in verschiedenen Lösungsmitteln gelang ebenfalls nicht; genauso wenig wie die alternativ versuchte katalytische Reduktion der Nitrogruppen von **47** in einer Suspension in Ethanol. **48** konnte deshalb nicht für materialwissenschaftliche und flammtechnische Untersuchungen herangezogen werden.

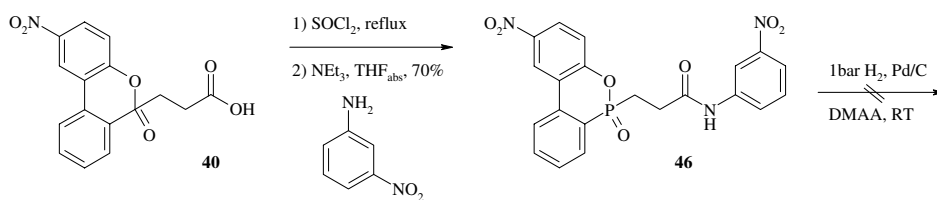


Abbildung 31: Versuchte Darstellung eines Diamins auf Basis von **40** und *meta*-Nitroanilin.

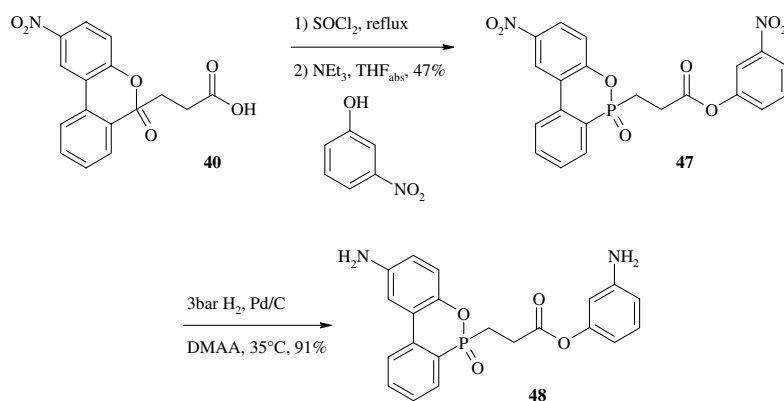


Abbildung 32:
Darstellung
eines Diamins
auf Basis von
40 und *meta*-
Nitrophenol.

3.4.6 Umesterungen des 10-*n*-Propoxy-10*H*-9-oxa-10-phosphaphenanthren zur Darstellung nitrofunktioneller Derivate des 9,10-Dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-oxid

Zur versuchten Synthese eines auf DOPO basierenden Diamins wurde 10-*n*-Propoxy-10*H*-9-oxa-10-phosphaphenanthren (**49**) mit *para*-Nitrophenol bei 120°C umgesetzt. Gefunden wurden jedoch anstelle des gewünschten Umesterungsproduktes, welches anschließend oxidiert werden sollte, ausschließlich die oxidierte Verbindung **33** in $\approx 30\%$ und das umgelagerte Produkt **50** (für spektroskopische Daten siehe [116]) in $\approx 70\%$ Ausbeute (Abb. 33). Da Luftsauerstoff als Oxidationsmittel ausgeschlossen werden kann, keine weiteren (Disproportionierungs-)produkte gefunden wurden und ansonsten keinerlei potentielle Oxidationsmittel vorhanden waren, kann lediglich die Nitrogruppe des *para*-Nitrophenol für die Oxidation von **49** zu **33** verantwortlich gemacht werden. Dieser Befund deckt sich mit den Erfahrungen zur versuchten Umsetzung von **29** nach Michaelis-Arbuzov (Kap. 3.4.1 auf S. 27). Für die Umlagerung zu **50** kann kein konkreter Weg vorgeschlagen werden, jedoch ist ein Mechanismus nach Michaelis-Arbuzov angesichts der Diskrepanz zwischen den vorhandenen und den hierfür benötigten funktionellen Gruppen als äußerst unwahrscheinlich einzuschätzen.

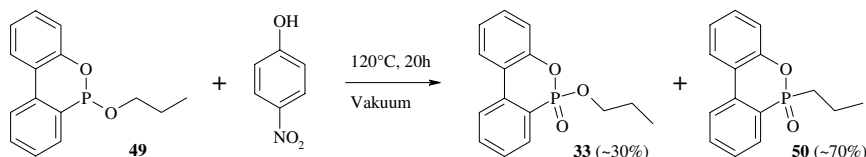


Abbildung 33: Umsetzung von 10-*n*-Propoxy-10*H*-9-oxa-10-phosphaphenanthren (**49**) mit *para*-Nitrophenol.

Die Umesterung von **49** mit *para*-Nitrobenzylalkohol gelang in einer Rohausbeute von $\approx 75\%$ ($\delta P_{CDCl_3} = 131.4 \text{ ppm}$, $J_{P, OCH_2} = 10.3 \text{ Hz}$; vgl. 10-*n*-Methoxy-10*H*-9-oxa-10-phosphaphenanthren: $\delta P_{CDCl_3} = 130.7 \text{ ppm}$, $J_{P, OCH_3} = 11.4 \text{ Hz}$ [113]) (Abb. 34). Die darauf folgende direkte Umsetzung dieser Produktmischung mit 20 mol.% *para*-Toluolsulfonsäuremethylester bei 170°C ergab $\approx 60\%$ Produkte, die aufgrund ihrer Verschiebung im ^{31}P -NMR-Spektrum [$\delta P_{CDCl_3} = 9.7\text{--}10.3 \text{ ppm}$; vgl. **34**: $\delta P_{CDCl_3} = 9.8 \text{ ppm}$ (Abb. 23 auf S. 30)] als Oxidationsprodukte des intermediären Benzylesters identifiziert werden können. Wiederum dürfte die aromatische Nitrogruppe für die Entstehung dieser Produkte verantwortlich sein. Daneben fanden sich $\approx 10\%$ an 10-Methyl-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-oxid (vgl. **30** in Abb. 22 auf S. 30); ein Befund, der

aufgrund der großen eingesetzten Menge des Katalysators und des Mechanismus der Michaelis-Arbuzov-Umlagerung nicht weiter verwundert.

Die Produktmischung der Umesterung von **49** mit *para*-Nitrobenzylalkohol wurde außerdem mit *tert*-Butylhydroperoxid (TBHP) oxidiert. Dabei konnte das Phosphonat **51** in einer Ausbeute von 42% der Theorie isoliert werden. **51** konnte mit rauchender Salpetersäure und Acetanhydrid zur Dinitroverbindung **52** in einer isolierten Ausbeute von 39% dargestellt werden. In der direkten Umsetzung - ohne die Isolierung von **51** - konnte **52** in einer überlegenen Gesamtausbeute von 28% dargestellt werden.

Die Reduktion der beiden Nitrogruppen von **52** mit Palladium auf Kohle und Wasserstoff gelang auch in diesem Falle nicht. Es konnte lediglich eine nicht identifizierte oligo- bis polymere (starke Verbreiterung der Banden in den NMR-Spektren) Produktmischung isoliert werden.

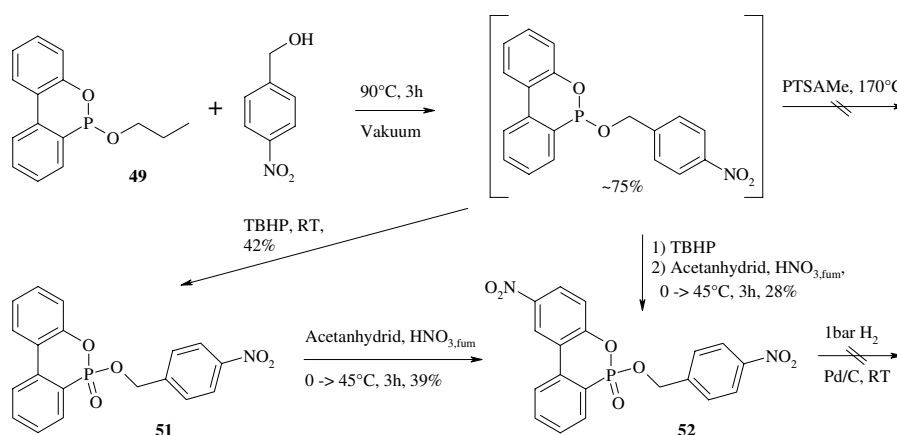


Abbildung 34: Umesterung von **49** mit *para*-Nitrobenzylalkohol zur versuchten Darstellung von DOPO enthaltenden Diaminen.

3.4.7 Zusammenfassung der Synthese aminofunktioneller Derivate des 9,10-Dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-oxid

Die Nitrierung von 10-Ethyl- (**30**) als auch von 10-Propoxy-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-oxiden (**33**) nach der in Kap. 3.4.2 auf S. 29 vorgestellten Methode mit Acetanhydrid und rauchender Salpetersäure liefert die entsprechenden *para*-Nitroverbindungen in guten Ausbeuten. Als Nebenprodukte entstehen deren Regioisomere und vermutlich auch Dinitroverbindungen.

Während die *para*-Nitroverbindungen mit Pd/C und Wasserstoff unproblematisch in die entsprechenden Amine reduziert werden, scheitert die Reduktion jedoch vollständig bei den in der Nitrierung entstandenen Nebenprodukten.

Während sich weiters die *para*-Nitroverbindungen **31** und **34**, aber auch die *para*-Nitroverbindungen **37**, **41**, **43** sowie **47** problemlos und in hohen bis sehr hohen Ausbeuten mit Pd/C und Wasserstoff reduzieren ließen, scheiterte diese Methode jedoch an den *para*-Nitroverbindungen **45**, **46** sowie **52**. Letztere wurden bei der versuchten Reduktion mit Pd/C und Wasserstoff vollständig polymerisiert und damit das Syntheseziel nicht erreicht.

Aus diesen Ergebnissen wird nun geschlossen, dass strukturelle Eigenheiten - herauszuheben wären hierbei insbesondere die Regioisomerie der Nitrogruppe sowie die eventuelle Anwesenheit weiterer stickstoffhaltiger Gruppierungen (z.B. Amid- oder Imidgruppen) - gegenüber anderen Parametern einen dominierenden Einfluss auf die chemische Reaktivität der nitrierten DOPO-Derivate unter reduktiven Bedingungen haben. Eine weitere Beobachtung - wenn auch nicht bei einem direkt am DOPO-Ring nitrierten Derivat desselben gemacht - unterstützt diese These: Bei der Reduktion der diastereomeren Mischung der auf DOPO basierenden Dinitroverbindung **26** mit Pd/C und Wasserstoff konnte ausschließlich eines der beiden möglichen Diastereomere von **27** gefunden werden (Kap. 3.3 auf S. 23). Dies zeigt, dass selbst vergleichsweise unbedeutende Charakteristika wie die Diastereomerie solcher Verbindung einen erheblichen Einfluss auf die chemische Reaktivität von auf DOPO basierenden Nitroverbindungen unter reduktiven Bedingungen haben können.

3.5 Untersuchungen zur Brennbarkeit kohlefaserverstärkter Epoxidharzmaterialien mittels Cone Kalorimetrie

TGMDA-Epoxidharze werden häufig zur Darstellung kohlefaserverstärkter Verbundwerkstoffe in high-end-Anwendungen eingesetzt. Ihre Viskositäten liegen in einem Bereich von 5.000 bis 25.000 mPa.s und ihr Epoxidequivalentgewicht bei 117-133 g/eq. In Kombination mit DDS ist es ein preferiertes System, das den sehr hohen Anforderungen der Luft- und Raumfahrtindustrie entspricht und demzufolge ein Standard an dem andere Systeme gemessen werden. Aufgrund seiner hervorragenden Eigenschaften (mechanische Stärke,

Glasübergangstemperatur, Strahlungsstabilität) und trotz seines hohen Preises ist TGMDA das Epoxidharz der Wahl in der Luft- und Raumfahrt sowie für militärische Applikationen; hierbei insbesondere für Werkstoffe die mittels Injektionsverfahren dargestellt werden.[27]

Zur Evaluierung des Brandverhaltens solcher Werkstoffe wurden kohlefaserverstärkte Verbundwerkstoffe auf Basis von TGMDA und phosphorhaltigen aminischen Härtern sowie Additiven mittels Handlaminiertechnik dargestellt. Weiterhin wurden Vergleichssysteme mit den Standardhärttern DDM und DDS gefertigt. Die Proben wurden im Cone-Kalorimeter einheitlich mit 35kW/m^2 bestrahlt und die HRR unter den gegebenen Bedingungen gemessen. Als Kriterien zu deren Bewertung wurden die Probemasse, die TTI, die PHRR und die THR herangezogen.

Nicht nur der Phosphorgehalt der Proben sondern auch das Epoxidamin-äquivalentverhältnis [125, 126] haben einen relevanten Einfluss auf das Brandverhalten von Epoxidharzsystemen. Deshalb, aber auch aus Gründen der gleichbleibenden Verarbeitungsbedingungen, wurde letzteres bei allen im Rahmen dieser Untersuchung dargestellten Probenkörper konstant bei 1:0.8 gehalten.

Von Lengsfeld wurde bereits das Flammverhalten von kohlefaserverstärkten Epoxidharzsystemen auf Basis von TGMDA und verschiedener phosphorhaltiger Härter und Additive untersucht und diskutiert [127]. Die Betonung lag hier jedoch im wesentlichen auf DOPO-basierenden Additiven (z.B. **30**; siehe Abb. 22 auf S. 30) und zu einem geringen Teil auf Härtern auf Phosphinoxidbasis (**1** und **3**; siehe Abb. 5 auf S. 8). Des Weiteren wurde nur ein Probenkörper pro Epoxidharzsystem im Cone Kalorimeter verbrannt; dies senkt die Aussagekraft der Versuche deutlich.

Abb. 35 zeigt die HRR-Kurven von kohlefaserverstärkten Epoxidharzsystemen auf Basis von TGMDA einerseits sowie DDM und DDS andererseits. Diese beiden sollen als phosphorfreie Referenzsysteme zum Vergleich mit den phosphorhaltigen Kompositen dienen. Die TTI der beiden Systeme TGMDA/DDM_{CFRC} und TGMDA/DDS_{CFRC} liegt im selben Bereich (Tab. 9). Bei der PHRR und der THR hingegen kann trotz der hierbei relevanten jedoch nicht vollständig vergleichbaren Massen der entsprechenden Probenkörper (der TGMDA/DDM_{CFRC} Probenkörper mit 45.0g wird nur der Vollständigkeit wegen mit angeführt und sollte aufgrund der sehr weit abweichenden Masse nicht beachtet werden) ein deutlicher Unterschied zugunsten des TGMDA/DDS_{CFRC}-Systems festgestellt werden. Dies ist auf die Sulfongruppe des DDS zurückzuführen, der eine flammhemmende Wirkung

zugeschrieben werden kann [128].

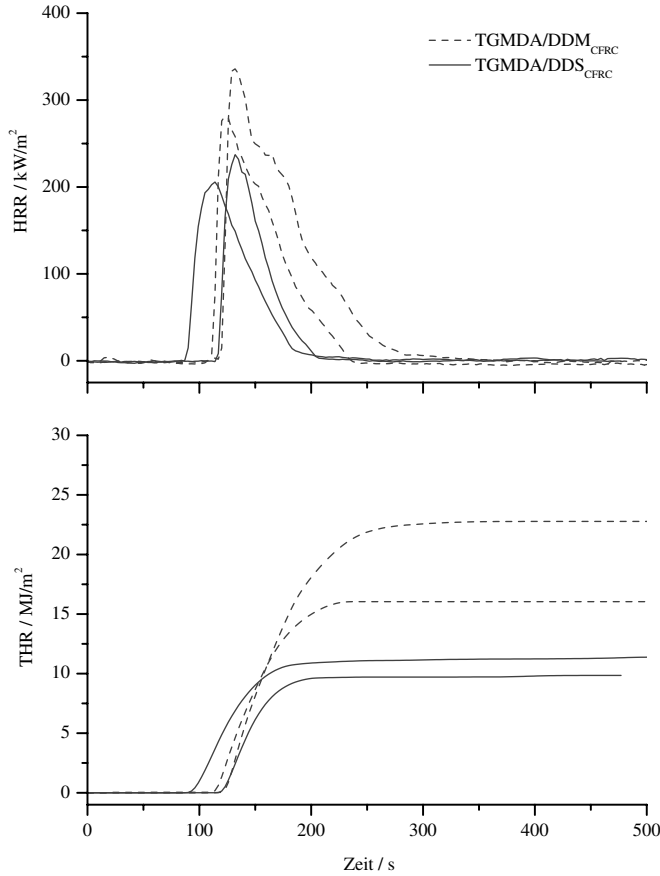


Abbildung 35: HRR von kohlefaserverstärkten Epoxidharzsystemen auf Basis von TGM-DA und DDM bzw. DDS; Epoxidaminequivalentverhältnis=1:0.8; Wärmefluss=35kW/m².

	Masse / g	TTI / s	PHRR / kW/m ²	THR / MJ/m ²
DDM	41.7	114	282	15.6
DDM	45.0	124	336	21.2
ϕ (DDM)	43.4	119	309	18.4
DDS	37.2	91	206	10.4
DDS	38.8	120	237	9.6
ϕ (DDS)	38.0	106	222	10.0

Tabelle 9: Ergebnisse der Untersuchungen mittels Cone Kalorimetrie von kohlefaserverstärkten Epoxidharzsystemen auf Basis von TGM-DA und DDM bzw. DDS; Epoxidaminequivalentverhältnis=1:0.8; Wärmefluss=35kW/m².

Die THR der Probenkörper stimmt mit denen von Lengsfeld [127] überein (RTM-6_{CFRC}: 13.3MJ/m², TGM-DA/DDS_{CFRC}: 9.1MJ/m²); im Falle von RTM-6 ist zu erwähnen, dass es sich hierbei um ein Epoxidharzsystem bestehend aus TGM-DA und TGPAP sowie 2,2',6,6'-tetraalkylierten DDM-Derivaten handelt [129]. Die verminderten TTI (RTM-6_{CFRC}: 130s,

TGMDA/DDS_{CFRC}: 172s) und deutlich gesteigerten PHRR (RTM-6_{CFRC}: 168kW/m², TGMDA/DDS_{CFRC}: 124kW/m²) sind auf die unterschiedlichen verwandten Wärmeflüsse (Lengsfeld: 25kW/m²) zurückzuführen.

Abb. 37 zeigt die HRR-Kurven von kohlefaserverstärkten Epoxidharzsystemen auf Basis von TGMDA einerseits und phosphorhaltigen aromatischen Diaminoverbindungen mit unterschiedlicher chemischer Umgebung am Phosphor andererseits. Das Phosphinoxid **1** [130, 131], das Phosphonat **4** [75] sowie das Phosphat **5** [73] wurden nach literaturbekannten Vorschriften dargestellt und sind in Abb. 36 abgebildet. Es wurde lediglich ein Probenkörper mit TGMDA/**1**_{CFRC} dargestellt und im Cone Kalorimeter verbrannt; aufgrund der eindeutigen und stark von anderen Systemen abweichenden Ergebnisse leidet die Aussagekraft jedoch nicht wesentlich darunter.

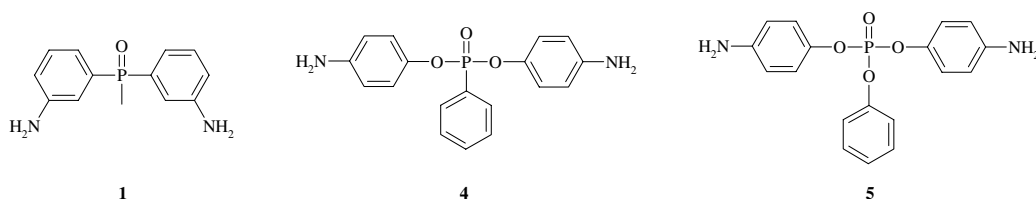


Abbildung 36: Die phosphorhaltigen aromatischen Diamine **1**, **4** und **5**.

Alle zur Interpretation der Flammseigenschaften herangezogenen Ergebnisse wie TTI, PHRR und THR des Probenkörpers weichen im Rahmen der Ungenauigkeiten aufgrund der geringen Probenkörperzahl von denen Lengsfelds [127] (162s, 118kW/m², 7.2MJ/m²) nicht wesentlich ab (Tab. 10). Die unterschiedlichen angewandten Wärmeflüsse (Lengsfeld: 25kW/m²) spielten bei diesem System offensichtlich keine Rolle.

Das Brandverhalten der auf dem Phosphonat **4** und dem Phosphat **5** basierenden Komposite ist nahezu identisch und gegenüber dem phosphorfreien Referenzsystem TGMDA/DDS_{CFRC} deutlich unterlegen. Dies stimmt mit den Ergebnissen zu den in Kap. 3.1.3 auf S. 18 vorgestellten analogen auf DGEBA basierenden Kompositen überein. Gleiches gilt auch für die im Vergleich zu diesen Systemen stark gesteigerte flammhemmende Wirkung des Phosphinoxides **1**, wobei in diesem Fall der deutlich erhöhte Phosphoranteil und die über die Regioisomerie hinausgehenden Unterschiede im Gegensatz zum analogen DGEBA-System nicht unerwähnt bleiben dürfen. Auf den höheren Phosphorgehalt wird auch die schlechtere Brennbarkeit von TGMDA/**1**_{CFRC} zurückgeführt, welche für DGEBA/**2**_{CFRC} in der Form nicht beobachtet werden konnte.

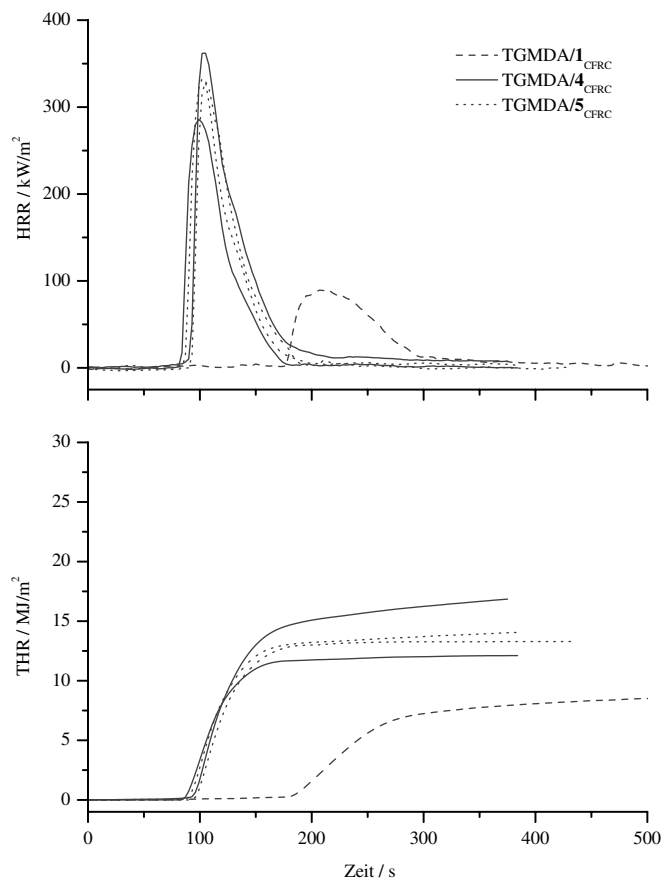


Abbildung 37: HRR von kohlefaserverstärkten Epoxidharzsystemen auf Basis von TGM-DA und **1**, **4** oder **5**; Epoxidaminequivalentverhältnis=1:0.8; Wärmefluss=35kW/m².

	P-Gehalt / gew.%	Masse / g	TTI / s	PHRR / kW/m ²	THR / MJ/m ²
ϕ (DDS)	-	38.0	106	222	10.0
1	3.8	40.6	180	89	7.7
4	3.3	40.6	87	286	11.7
4	3.3	42.0	94	362	14.8
ϕ (4)	3.3	41.3	91	324	13.3
5	3.3	41.0	96	329	13.0
5	3.3	40.1	88	333	13.1
ϕ (5)	3.3	40.6	92	331	13.1

Tabelle 10: Ergebnisse der Untersuchungen mittels Cone Kalorimetrie von kohlefaserverstärkten Epoxidharzsystemen auf Basis von TGM-DA und **1**, **4** oder **5**; Epoxidaminequivalentverhältnis=1:0.8; Wärmefluss=35kW/m².

Abb. 39 zeigt die HRR-Kurven von kohlefaserverstärkten Epoxidharzsystemen auf Basis von TGMDA und den zwei das DOPO-Grundgerüst enthaltenden Diaminen **6** und **38** (siehe Abb. 38). Ersteres ist nach einer literaturbekannten Arbeitsvorschrift [83], zweiteres wie bereits in Kap. 3.4.3 auf S. 32 beschrieben, dargestellt worden. Aufgrund des hohen Phosphorgehaltes von molekularem **38** wurde eine Formulierung von TGMDA/DDS/**38**_{CFRC} mit einem Funktionalitätenverhältnis von 1:0.5:0.3 und einem Gesamtphosphorgehalt von 2.5% gewählt.

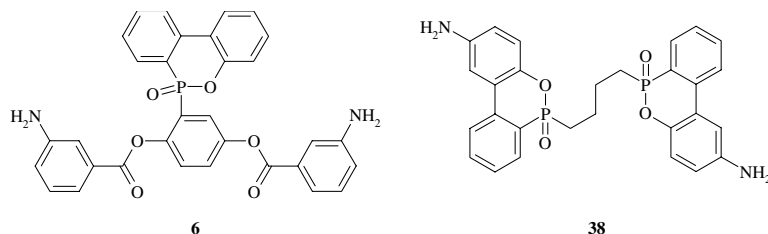


Abbildung 38:
Die DOPO-basierten Diamine **6** und **38**.

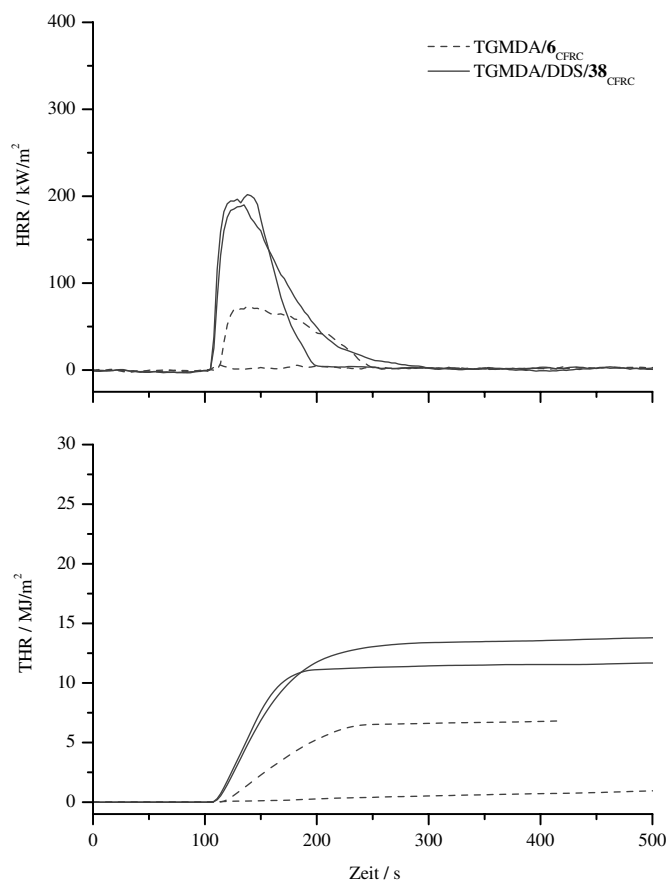


Abbildung 39: HRR-Kurven von kohlefaserverstärkten Epoxidharzsystemen auf Basis von TGMDA und den DOPO-Derivaten **6** und **38**; Epoxidaminequivalentverhältnis=1:0.8; Wärmefluss=35kW/m².

Überraschend ist das im Vergleich zum TGMDA/DDS_{CFRC}-Referenzsystem (Tab. 9) nicht oder nur geringfügig verbesserte Abschneiden von

TGMDA/DDS/**38**_{CFRC} (Tab. 11) in den zur Bewertung herangezogenen Kategorien TTI, PHRR und THR. Dies wurde zwar bereits bei DGEBA/DDS/**38**_{CFRC} [110] beobachtet; in diesem Fall wurden jedoch zwei Maxima bei der HRR gefunden. Der eigentliche PHRR, der zweite Peak, ist hierbei deutlich größer als der erste und liegt in derselben Größenordnung wie der PHRR des DGEBA/DDS_{CFRC}-Systems. Diese Verzögerung der PHRR bei DGEBA/DDS/**38**_{CFRC} reicht jedoch für eine deutliche Verbesserung der Brandcharakteristika nach LOI und UL94. Das unterschiedliche Verhalten der TGMDA- und der DGEBA-Systeme im Cone-Kalorimeter kann nicht erklärt werden.

	P-Gehalt / gew. %	Masse / g	TTI / s	PHRR / kW/m ²	THR / MJ/m ²
ϕ (DDS)	-	38.0	106	222	10.0
DDS/ 38	2.5	40.9	108	202	11.2
DDS/ 38	2.5	41.0	107	190	12.3
ϕ (DDS/ 38)	2.5	41.0	108	196	11.8
6	2.7	43.0	115	74	6.6
6	2.7	43.8	-	-	-

Tabelle 11: Ergebnisse der Untersuchungen mittels Cone Kalorimetrie von kohlefaserverstärkten Epoxidharzsystemen auf Basis von TGMDA und den DOPO-Derivaten **6** und **38**; Epoxidaminequivalentverhältnis=1:0.8; Wärmefluss=35kW/m².

Im Gegensatz hierzu zeigt das DOPO-HQ-Derivat **6** bei einem vergleichbaren Phosphorgehalt ein ausgezeichnetes Brandverhalten im Cone Kalorimeter. Dieses ging sogar soweit, dass einer der beiden Probenkörper unter den vorgegebenen Bedingungen (35kW/m² Wärmefluss) überhaupt nicht entzündet werden konnte. Der zweite Probenkörper begann zwar bei einer mit TGMDA/DDS_{CFRC} und TGMDA/DDS/**38**_{CFRC} vergleichbaren TTI zu brennen, die PHRR und die THR blieben jedoch weit darunter. Das deutlich unterschiedliche Abschneiden der beiden DOPO-Derivate **6** und **38** wird auf die unterschiedliche Verknüpfung des DOPO-Grundgerüsts im Epoxidharznetzwerk zurückgeführt. Wie schon in Kap. 3.1.3 auf S. 18 gezeigt wurde, sind Gasphasenmechanismen für den Flammschutz von kohlefaserverstärkten von größerer Bedeutung als Festphasenmechanismen wie z.B. Charring. Durch die doppelte Verknüpfung von **38** ist es für das darin eingebaute DOPO-Grundgerüst wesentlich schwieriger in die Gasphase zu entweichen.

Abb. 40 zeigt die HRR-Kurven von kohlefaserverstärkten Epoxidharzsystemen.

men auf Basis von TGMDA, DDS und den additiven DOPO-Derivaten **30**, **39** (siehe Abb. 41) und **53** (siehe Abb. 42). Diese wurden nach literaturbekannten Arbeitsvorschriften dargestellt [116].

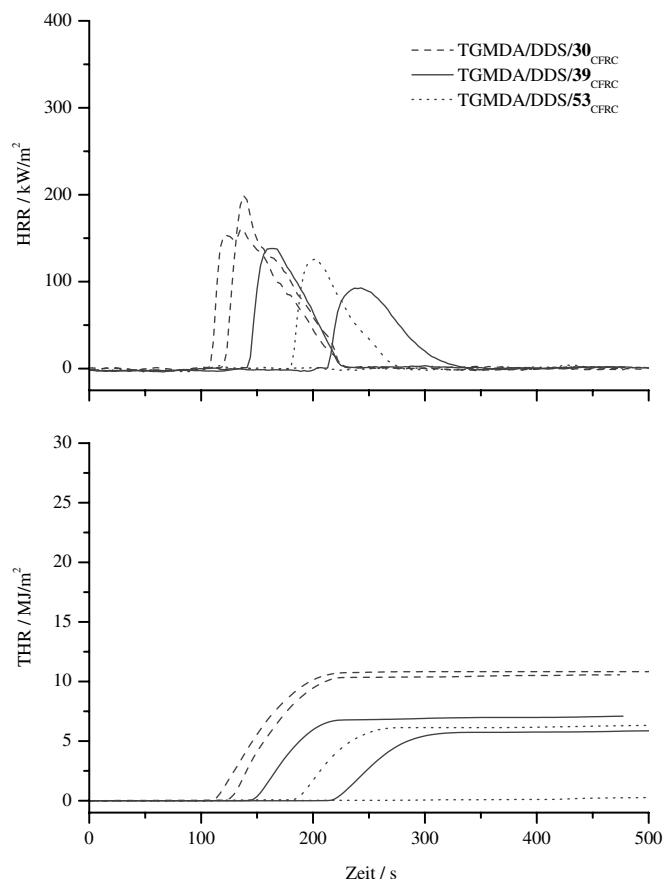


Abbildung 40: HRR von kohlefaserverstärkten Epoxidharzsystemen auf Basis von TGMDA, DDS und den additiven DOPO-Derivaten **30**, **39** oder **53**; Epoxidaminequivalentverhältnis=1:0.8; Wärmefluss=35kW/m².

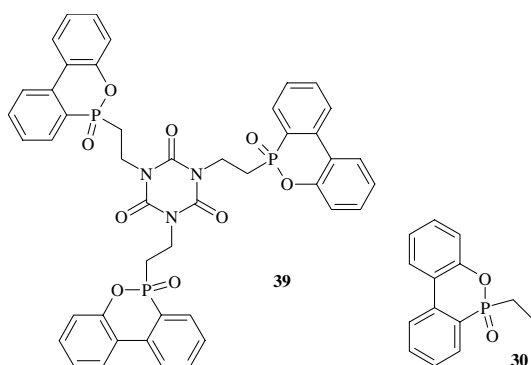


Abbildung 41: Die DOPO-basierten Flammschutzadditive **30** und **39**.

Das kohlefaserverstärkte Epoxidharzsystem TGMDA/DDS/**30**_{CFRC} zeigt bei einem Phosphorgehalt von 2gew.% gegenüber dem TGMDA/DDS_{CFRC}-Referenzsystem im Cone Kalorimeter ein verbessertes Brandverhalten. Bei

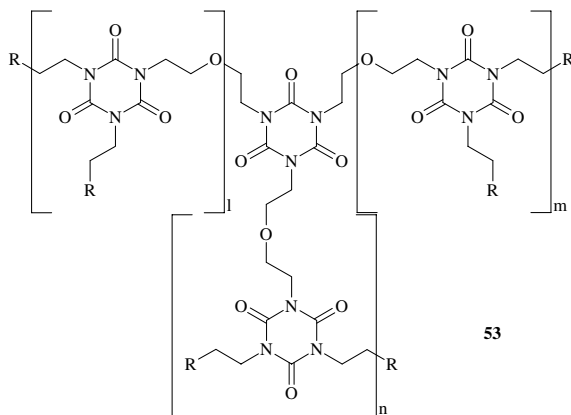


Abbildung 42: Oligomeres Flammenschutzmittel auf Basis von DOPO und 1,3,5-Tris-(2-hydroxyethyl)-cyanursäure; R=DOPO; l, m, n = 0, 1, 2...; aus Vereinfachungsgründen werden sekundäre Verzweigungen nicht gezeigt.

einer um im Schnitt etwa 4 Gramm - und damit deutlich - höheren Masse der TGMDA/DDS/**30**_{CFRC}-Probenkörper blieben die TTI und die THR in einem vergleichbaren Rahmen und die PHRR sank signifikant (Tab. 12). Eine weitere deutliche Verbesserung der charakteristischen Kennwerte der Cone Kalorimetrie wie TTI, PHRR und THR sieht man beim kohlefaser-verstärkten Epoxidharzsystem TGMDA/DDS/**39**_{CFRC} mit einem Phosphorgehalt von ebenfalls 2gew.%.

Dieser erhebliche Unterschied im Brandverhalten von Epoxidharzmaterialien auf Basis von TGMDA und **30** bzw. **39** kann sowohl dem höheren Stickstoffanteil als auch dem höheren Molekulargewicht von **39** zugeschrieben werden. Letzteres bedingt eine höhere Verdampfungsenthalpie und einen damit verbundenen unterschiedlichen Flammenschutzmechanismus. Schartel *et al.* andererseits beobachteten unter Verwendung eines DGEBA-Basisharzes bei gleichem Phosphorgehalt ein sehr ähnliches Verhalten der Formulierungen auf Basis von **30** bzw. **39** [132]. Das unterschiedliche Verhalten der TGMDA- (unterschiedliches Brandverhalten) und der DGEBA-Systeme (ähnliches Brandverhalten) kann nicht erklärt werden.

Wie von Perez *et al.* [55] gezeigt wurde, beträgt der LOI einer Epoxidharzformulierung auf Basis von RTM-6 und dem oligomeren DOPO-Derivat **53** mit einem Phosphorgehalt von lediglich 2gew.% 33vol.%. Damit wurde eine deutliche Steigerung gegenüber reinem gehärteten RTM-6 (LOI=24vol.%) erreicht. Im Rahmen dieser Untersuchung wurde lediglich das Brandverhalten von kohlefaserverstärktem TGMDA/DDS/**53**_{CFRC} mit einem Phosphorgehalt von 2gew.% im Cone Kalorimeter untersucht (Abb. 40 und Tab. 12). Hierbei zeigten die Probenkörper ebenfalls ein ausgezeichnetes Brandverhalten. Dieses ging sogar soweit, dass einer der beiden Probenkörper unter den vorgegebenen Bedingungen (35kW/m² Wärmefluss) überhaupt nicht

entzündet werden konnte. Die Kennwerte des zweiten Probenkörpers (TTI, PHRR, THR) entsprechen dem Mittelwerten von TGMDA/DDS/**39**_{CFRC}.

Unter Beachtung des ersten, nicht entzündeten Probenkörpers lässt sich mutmaßen, dass die flammhemmende Wirkung bei gleichem Phosphorgehalt von **53** besser ist als jene von **39**. Die Ursachen hiervon könnten sowohl der höhere Stickstoffgehalt des oligomeren Flammenschutzmittels **53** als auch ein allgemein besseres Flammschutzverhalten von Oligomeren gegenüber ihren monomeren Analoga sein. Weitere Untersuchungen sind jedoch unbedingt notwendig um diese Hypothese verifizieren zu können.

	P-Gehalt / gew. %	Masse / g	TTI / s	PHRR / kW/m ²	THR / MJ/m ²
ϕ (DDS)	-	38.0	106	222	10.0
DDS/ 30	2.0	42.0	111	160	10.8
DDS/ 30	2.0	42.1	124	199	10.3
ϕ (DDS/ 30)	2.0	42.1	118	180	10.6
DDS/ 39	2.0	40.8	145	138	6.8
DDS/ 39	2.0	41.6	216	93	5.7
ϕ (DDS/ 39)	2.0	41.2	181	116	6.3
DDS/ 53	2.0	41.8	184	126	6.0
DDS/ 53	2.0	41.5	-	-	-

Tabelle 12: Ergebnisse der Untersuchungen mittels Cone Kalorimetrie von kohlefaserverstärkten Epoxidharzsystemen auf Basis von TGMDA, DDS und den DOPO-Derivaten **30**, **39** oder **53**; Epoxidaminequivalentverhältnis=1:0.8; Wärmefluss=35kW/m².

Beim Vergleich des Brandverhaltens im Cone Kalorimeter der literaturbekannten kohlefaserverstärkten Harzsysteme auf Basis von DGEBA [100, 110, 132] mit denen auf Basis von TGMDA aus dieser Untersuchung stehen insbesondere die erheblich verbesserten PHRR und THR hervor (Tab. 13). Die TTI bleiben bei den meisten Vergleichen im gleichen Bereich; lediglich bei den Phosphinoxiden (deutlich unterschiedlicher Phosphorgehalt) und beim DOPO-Derivat **39** konnten signifikante Unterschiede beobachtet werden. Dies wurde auch von Liu *et al.* für kohlefaserverstärkte Systeme auf Basis von TGMDA und DGEBA einerseits und **4** und Diethyltoluoldiamin andererseits beobachtet [82]. Mögliche Ursachen für die veränderten PHRR und THR sind:

- In allen Fällen, in denen die Masse der auf DGEBA basierenden Pro-

		P-Gehalt / gew. %		Masse / g		TTI / s		PHRR / kW/m ²		THR / MJ/m ²	
DDS		-	-	38.0	42.3	106	122	222	322	10.0	23.3
1	2	3.8	2.5	40.6	45.1	180	79	89	240	7.7	25.0
4	16	3.3	2.5	41.3	44.8	91	106	324	450	13.3	23.2
5	18	3.3	2.5	40.6	44.3	92	107	331	529	13.1	21.6
DDS/ 38		2.5	2.5	41.0	- ^a	108	80 ^{b,c}	196	320 ^{b,c}	11.8	24 ^{b,c}
DDS/ 30		2.0	2.0	42.1	- ^a	118	108	180	226 ^c	10.6	15.4 ^d
DDS/ 39		2.0	2.0	41.2	- ^a	181	111	116	252 ^c	6.3	17.0 ^d

Tabelle 13: Vergleich der Cone Kalorimetrie-Ergebnisse kohlefaserverstärkter Epoxidharzsysteme basierend auf TGMDA (links) bzw. DGEBA (rechts); Epoxidaminequivalentverhältnis=1:0.8; Wärmefluss=35kW/m²; ^adieselbe Anzahl an Lagen desselben Kohlefasergewebes verwendet, ^bSchätzwerte (aus Diagrammen entnommen), ^cWärmefluss=50kW/m², ^dMittelwert der Messungen mit einem Wärmefluss von 35, 50 und 70kW/m².

benkörper bekannt ist, ist sie signifikant höher als jene der auf TGMDA basierenden Probenkörper. Die Verringerung des Brennstoffes bedingt eine Reduzierung der THR. Es kann jedoch ausgeschlossen werden, dass die Reduzierung in diesem Ausmaß ausschließlich auf die Reduzierung des Brennstoffes zurückgeführt werden kann.

- Das niedrigere Epoxidequivalentgewicht von TGMDA bedingt einen höheren Gewichtsanteil der Härter und damit einen gesteigerten Einfluss dieser auf das Brandverhalten der Probenkörper.
- Der höhere Gewichtsanteil der Härter sowie die bei **1** geringere molekulare Masse im Vergleich zu **2** bedingen einen höheren Phosphorgehalt mancher Probenkörper im Vergleich zu ihren analogen Systemen auf Basis von DGEBA. Dies sollte besonders bei TGMDA/**1**_{CFRC} beachtet werden.
- Neben dem höheren Gewichtsanteil der Härter sorgen auch noch die Aminogruppen des TGMDA für einen deutlich erhöhten Stickstoffgehalt der Epoxidharzsysteme. Eine Verstärkung der synergistischen Effekte von Phosphor und Stickstoff kann eine Folge sein.
- Nach Walters *et al.* kann die Heat-Release Capacity η_c - eine Kombination der thermischen Stabilität sowie der Zersetzungseigenschaften und damit ein allgemeines Maß für die Brennbarkeit von Poly-

meren - durch Summieren der molaren Beiträge der einzelnen Gruppierungen errechnet werden. Für reines, anionisch gehärtetes DGEBA wird $\eta_c=601\text{J/g.K}$ vorhergesagt (Experiment: $\eta_c=657\text{J/g.K}$); für reines, anionisch gehärtetes TGMDA lässt sich analog ein $\eta_c=431\text{J/g.K}$ errechnen.[133]

- Ein höherer Vernetzungsgrad von Epoxidharzen sollte zu einer verstärkten thermischen und thermooxidativen Stabilität führen [125]. Liu *et al.* beobachteten jedoch den gegenteiligen Effekt für Systeme basierend auf TGMDA und DGEBA einerseits und **4** und Diethyltoluoldiamin andererseits [82].

Eine Quantifizierung der möglichen Ursachen kann anhand der vorhandenen Daten nicht vorgenommen werden.

4 Zusammenfassung

Trotz ihres im Vergleich zu alternativen Polymersystemen üblicherweise höheren Preises finden Epoxidharzsysteme aufgrund ihrer überragenden Verarbeitungs- (niedrige Rohviskosität, niedrige Schrumpfung beim Härten) und Materialeigenschaften (mechanische Stärke und Bruchzähigkeit, Widerstandsfähigkeit gegen Chemikalien und Feuchtigkeit, thermische und elektrische Eigenschaften) ein breites Einsatzgebiet. Unter anderem finden sie als Verbundwerkstoffe in Kombination mit Karbonfasern breite Anwendung im Automobilbau, in der Luft-, Raum- und Schifffahrt sowie im militärischen Bereich.

Zur Minimierung von feuerimmanenten Risiken ist bei der Entwicklung und Anwendung dieser Materialien der adäquate Einsatz von Flammenschutzmitteln von entscheidender Bedeutung. Aufgrund der Bildung toxischer Substanzen im Brandfalle und der hohen Bioakkumulation von Halogenverbindungen kamen die bisher häufig verwandten halogenhaltigen Flammenschutzmittel in die Kritik und als Konsequenz hiervon wurde der Einsatz sowie die Entwicklung alternativer, insbesondere phosphorhaltiger Systeme propagiert. Eine intensiv diskutierte, bis dato aber nicht kommerzialisierte Möglichkeit zum Flammenschutz von Epoxidharzen besteht im Einsatz von aromatischen phosphorhaltigen Di- oder Triaminen.

Im Rahmen der Arbeiten zu dieser Inaugural-Dissertation wurden Wege zur Synthese verschiedenster neuartiger, phosphorhaltiger und aromatischer Diamine aufgezeigt die sowohl als Härter als auch als Flammenschutzmittel für Epoxidharze Verwendung finden sollten. Es wurden jene Substanzen in den für die durchgeführten Untersuchungen notwendigen Mengen dargestellt, für die ein Weg zur Erreichung der notwendigen Reinheit der Substanzen aufgezeigt werden konnte.

Für vergleichende Versuche zur Bestimmung und Quantifizierung flammhemmender Mechanismen und Wirksamkeiten von phosphorhaltigen, aminofunktionalisierten Härtern in Epoxidharzen und deren kohlefaserverstärkten Komposite sowie zur Ermittlung der Verarbeitungs- und Materialeigenschaften der resultierenden Epoxidharzsysteme wurden Wege zur Darstellung von drei neuartigen phosphorhaltigen Diaminotriphenylderivaten mit unterschiedlicher chemischer Umgebung des Phosphors erarbeitet.

Aufgrund des elektronenziehenden und damit in die *meta*-Position dirigierenden Einflusses von am Aromaten gebundenen P-Gruppen bei der elektrophilen, aromatischen Substitution ist die Synthese der *para*-Analoge von

2 und **14** in einem vertretbaren Rahmen nicht denkbar. Aus Gründen der Vergleichbarkeit wurden deshalb - trotz des erheblich höheren Preises von *meta*-Nitrophenol im Vergleich zu seinen Regioisomeren - die Diamine **16** und **18** in der *meta*-Form dargestellt (Abb. 43, Kap. 3.1.1 auf S. 16).

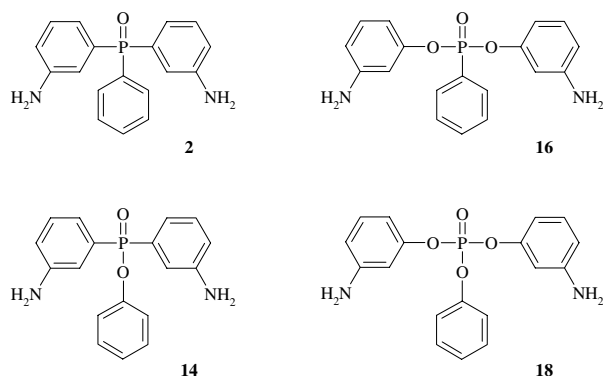


Abbildung 43: Phosphorhaltige Diaminotriphenylderivate mit unterschiedlicher chemischer Umgebung des Phosphors.

Materialwissenschaftliche Untersuchungen (hoher T_g , niedrige Molmasse zwischen zwei Verknüpfungen) gaben Anlass zu der Vermutung, dass während der Härtung von DGEBA mit **14** Umesterungsreaktionen am Phosphor unter Abspaltung und nachfolgender Verdampfung von Phenol zusätzliche Verknüpfungspunkte schaffen würden. Um dies zu überprüfen und eventuelle Gesetzmäßigkeiten aufzudecken, wurden zwei Variationen von **14** synthetisiert (**20** und **22**). Um den Phosphorgehalt der Diaminoverbindungen und der daraus resultierenden Epoxidharze zu steigern bzw. den Anteil der Phosphorkomponenten senken zu können wurde analog zur Synthese der schon genannten Phosphinate die DOPO-basierte Hydroxyverbindung (10-Oxo-10*H*-9-oxa-10 λ^5 -phosphaphenanthren-10-yl)-methanol eingeführt (**24**). Aufgrund der Unlöslichkeit der Dinitroverbindung in Alkoholen musste für die Reduktion der Nitrogruppen DMF eingesetzt werden, welches im Anschluss an die Reaktion nicht im notwendigen Ausmaß zerstörungsfrei entfernt werden konnte. Die Verbindung konnte deshalb nicht für materialwissenschaftliche und flammtechnische Untersuchungen herangezogen werden (Abb. 44, Kap. 3.2 auf S. 21).

Aldehyde und Ketone reagieren bereitwillig unter Abspaltung von Wasser mit primären Aminen zu Iminen. An diese wiederum können PH-aktive Spezies in einer 1,2-Addition addiert werden. Ausgehend vom aus *meta*-Nitrobenzaldehyd und *meta*-Nitroanilin dargestellten Imin konnte mit DOPO die entsprechende Dinitroverbindung **26** problemlos dargestellt werden. Diese ließ sich - allerdings mit bescheidener Ausbeute - mit Wasserstoff und Pd/C zum Diamin **27** umsetzen (Abb. 45, Kap. 3.3 auf S. 23).

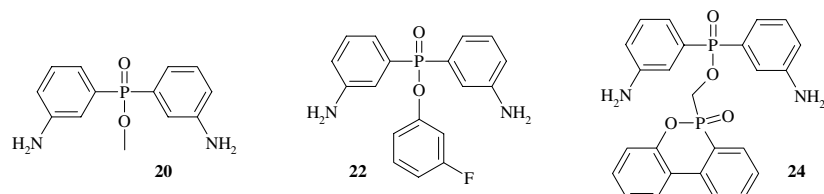


Abbildung 44: Neuartige, phosphorhaltige Diaminophenylphosphinate.

Mit diesem wurden unter Verwendung von DGEBA als Basisharz Voruntersuchungen zu den Verarbeitungs- und Materialeigenschaften sowie zum Flammenschutz vorgenommen. Dieses System erreicht unter anderem eine Glasübergangstemperatur, die im Bereich eines vergleichbaren Systems auf Basis von DGEBA und DDS liegt. Der im Vergleich zu diesem vergleichbaren System (DGEBA/DDS_{geh}) sehr frühe Zersetzungsbeginn wird auf eine geringe thermische Stabilität der N-C-P-Gruppierung zurückgeführt.

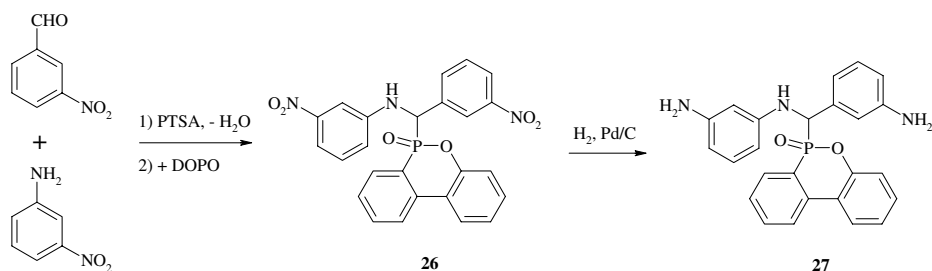


Abbildung 45: Darstellung der auf DOPO basierenden, diaminischen Verbindung **27**.

Die Phosphonigsäureesterbindung von DOPO kann hydrolytisch gespalten werden. Im Anschluss daran wurde das Wasseraddukt des DOPO in essigsaurer 18%iger HNO₃ - und damit unter sehr milden Bedingungen - nitriert. Von den zwei Hauptprodukten konnte die *ortho*-Nitroverbindung **28** isoliert werden. Beim versuchten Ringschluss von **28** sowohl unter Vakuum bei 140°C als auch in kochendem Thionylchlorid im Argongegenstrom wurde das Substrat durch die im Molekül selbst vorhandene Nitrogruppe oxidiert (Abb. 46, Kap. 3.4.1 auf S. 27).

28 konnte unter säurekatalysierter Einwirkung von Triethylorthoformiat in die trivalente Phosphorverbindung **29** umgewandelt werden, wobei nicht nur die Umwandlung in die trivalente Verbindung sondern auch der Ringschluss

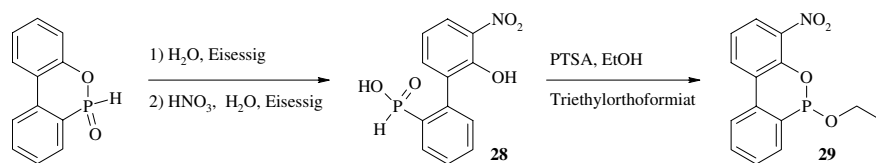


Abbildung 46: Nitrierung von (2'-Hydroxybiphenyl-2-yl)-phosphinsäure und anschließender Ringschluss zur trivalenten Phosphorverbindung **29** mit Triethylorthoformiat.

bewerkstelligt wurde. Die geplante Umesterung mit aliphatischen Alkoholen und anschließende Michaelis-Arbuzov-Umlagerung wird jedoch dadurch verhindert, dass **29** bereits bei der für die Umesterung (100-120°C) benötigten Temperatur und weit vor den für die Michaelis-Arbuzov-Umlagerung (180°C) geforderten Temperatur wiederum durch die molekülinterne Nitrogruppe oxidiert wird.

Die zerstörungsfreie Nitrierung von alkylierten und alkoxylierten DOPO-Derivaten gelingt mit Acetanhydrid und rauchender Salpetersäure. Die entsprechenden *para*-Nitroverbindungen werden in guten Ausbeuten gewonnen. Als Nebenprodukte entstehen deren Regioisomere und vermutlich auch Dinisroverbindungen. Während sich manche der *para*-Nitroverbindungen mit Pd/C und Wasserstoff in hohen Ausbeuten in die entsprechenden Amine umwandeln lassen, scheitert diese Methode jedoch vollständig bei den in der Nitrierung entstandenen Nebenprodukten (Abb. 47, Kap. 3.4.2 bis 3.4.7 auf S. 29ff).

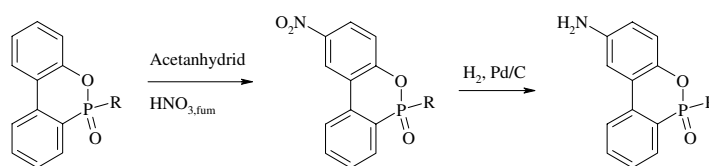


Abbildung 47: Schema zur Nitrierung von Derivaten von 9,10-Dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-oxid und zur Reduktion der resultierenden Nitrogruppe; R = Alkoxy, Alkyl.

Die Reduktion der *para*-Nitrogruppen am DOPO Grundgerüst mittels Pd/C und Wasserstoff gelingt jedoch nicht bei allen Verbindungen mit dieser strukturellen Komponente. Strukturelle Eigenheiten - herauszuheben wären hierbei insbesondere die Regioisomerie der Nitrogruppe, die Anwesenheit stick-

stoffhaltiger Gruppierungen sowie die Diastereomere - haben somit gegenüber anderen Parametern einen dominierenden Einfluss auf die chemische Reaktivität der nitrierten DOPO-Derivate unter reduktiven Bedingungen.

TGMDA wird häufig zur Herstellung kohlefaserverstärkter Verbundwerkstoffe eingesetzt. Aufgrund der hervorragenden Eigenschaften der darauf basierenden Epoxidharzmaterialien (mechanische Stärke, Glasübergangstemperatur, Strahlungsstabilität) und trotz seines hohen Preises ist es das Epoxidharz der Wahl in der Luft- und Raumfahrt sowie für militärische Applikationen. Zur Evaluierung ihres Brandverhaltens wurden kohlefaserverstärkte Verbundwerkstoffe auf Basis von TGMDA und phosphorhaltigen aminischen Härtern sowie Additiven dargestellt. Weiterhin wurden Vergleichssysteme mit den Standardhärttern DDM und DDS gefertigt (Kap. 3.5 auf S. 39).

Aufgrund der hohen Anzahl an bestimmbarer Messwerten und der guten Übertragbarkeit auf reguläre Brandszenarien wurde die Cone-Kalorimetrie als Untersuchungsmethode gewählt. Beim Vergleich des Brandverhaltens im Cone Kalorimeter der literaturbekannten kohlefaserverstärkten Harzsysteme auf Basis von DGEBA mit den analogen Systemen auf Basis von TGMDA aus dieser Untersuchung stechen insbesondere die erheblich verbesserten PHRR und THR hervor. Die TTI verbleiben bei den vergleichbaren DGEBA- und TGMDA-Systemen zumeist im selben Bereich.

Als Gründe für die Verbesserung des Brandverhaltens kommen unter anderem das niedrigere Epoxidequivalentgewicht von TGMDA und damit eine Steigerung des Einflusses der Härterkomponente sowie eine Steigerung des Phosphorgehaltes bei gleichbleibendem Epoxidaminequivalentverhältnis in Frage. Weitere mögliche Ursachen hierfür wären die höhere Vernetzungsdichte von TGMDA im Vergleich zu DGEBA sowie verstärkte P-N-Synergieeffekte durch die Aminogruppen des TGMDA. Außerdem wird TGMDA eine niedrigere Heat-Release Capacity - ein Maß für die Brennbarkeit von Polymeren - als DGEBA zugeschrieben.

Im Rahmen dieser Untersuchungen konnte weiterhin bereits Bekanntes wie z.B. die Tatsache des inferioren Flammenschutzes von kohlefaserverstärkten Epoxidharzsystemen durch Diaminotriphenylphosphinate und - phosphate sowie dessen deutliche Verbesserung durch die Verwendung DOPO-haltiger Additive und Härter bestätigt werden. Es konnte außerdem ein direkter Vergleich zwischen zwei DOPO-haltigen Diaminen mit unterschiedlicher Anzahl an Verknüpfungsstellen des DOPO-Fragmentes mit der übrigen Epoxidharzmatrix vorgenommen werden. Jenes Diamin, in dem das DOPO-Fragment nur einfach verknüpft war, zeigte dabei eine deutlich verbesserte flammhem-

mende Wirkung.

5 Summary

Due to their superior processing- (low raw viscosity, low shrinkage) and material properties (mechanical strength and fracture toughness, chemical and moisture resistance, thermal and electrical properties) and despite their usually higher price compared to other polymeric systems, epoxy resins are widely applied. Amongst others, they are used as composites in combination with carbon fibres in the automotive, space and shipping industries as well as the military sector.

In order to minimize risks intrinsic to fire, the adequate application of flame retardants is of vital importance in the development and employment of these materials. Due to the formation of toxic substances during combustion and strong bioaccumulation of halogen compounds the use of such compounds as flame retardants meets increasing criticism. As a consequence the use and the development of alternatives, in particular phosphorus-containing systems is propagated. The use of phosphorus-containing, aromatic di- and triamines for rendering epoxy resins flame retardant has been intensely discussed, but not implemented commercially so far.

In the frame of this work, the pathways for the synthesis of several novel phosphorus-containing and aromatic Diamines to be used as flame retardant hardeners in epoxy resins were presented. The substances which could be obtained in the required purity were synthesized in the quantities required for the performed examinations.

For comparative investigations regarding the mechanisms and effectiveness of flame retardancy of phosphorus-containing, aminofunctionalized hardeners in epoxy resins and their carbon fibre-reinforced composites as well as for the evaluation of the processing- and material properties of the resulting epoxy resin systems, three novel phosphorus-containing diamino triphenyl derivatives with differing chemical surrounding of the phosphorus were synthesized.

Due to the electron withdrawing and therefore *meta*-directing influence of phosphorus groups linked to aromatics in electrophilic, aromatic substitution the synthesis of the *para*-analogues of **2** and **14** is not conceivable in an arguable manner. Hence, for reasons of comparability - and despite the considerable higher price of *meta*-nitrophenol compared to its regioisomers - diamines **16** and **18** were synthesized in *meta*-configuration (figure 43 on page 52, chapter 3.1.1 on page 16).

Examinations of the material properties (high T_g , low molecular weight between two links) gave reason to assume that transesterification at the phosphorus atom and subsequent elimination and evaporation of phenol occurred during curing of DGEBA with **14** occurs. For checking this assumption and to reveal possible relations two variations of **14** were synthesized (**20** and **22**). In order to increase the phosphorus content of the diaminic compounds and of the resulting epoxy resins and also to reduce the amount of the phosphorus compounds respectively, the DOPO-based hydroxy compound (10-oxo-10*H*-9-oxa-10 λ^5 -phosphaphenanthrene-10-yl)-methanol was introduced analogously to the synthesis of the before-mentioned phosphinates (**24**). Due to the insolubility of the corresponding dinitro compound in alcohols, DMF had to be applied as a solvent for the reduction of the nitro groups. Following the reaction DMF could not be removed non-destructively in the required extent; therefore this compound could not be subject to examinations regarding material- and flame retardant properties (figure 44 on page 53, chapter 3.2 on page 21).

Under elimination of water, aldehydes and ketones readily react with primary amines to form imines, on which PH-active species can be added in an 1,2-addition. Starting from the imine based on *meta*-nitrobenzaldehyde and *meta*-nitroaniline on the one side and DOPO on the other the corresponding dinitro compound **26** could be synthesized without any problems. It could be reduced with hydrogen and Pd/C to give the diamine **27** - but only in a moderate yield (figure 45 on page 53, chapter 3.3 on page 23).

Using DGEBA as the base resin this compound was subject to preliminary investigations regarding the processing and material properties as well as flame retardancy. This system displays a glass transition temperature comparable to that of an analogous system based on DGEBA and DDS. The relatively low onset of decomposition compared to DGEBA/DDS_{geh} is attributed to a low thermal stability of the N-C-P-grouping.

The phosphinic acid ester bond of DOPO can be cleaved hydrolytically. Subsequently, the water adduct of DOPO was nitrated in acetic 18% HNO₃, and therefore under very mild conditions. One of the two main products, *ortho*-nitro compound **28**, was isolated. When attempting ring closure of **28** under vacuum at 140°C or refluxing thionyl chloride in counter flowing argon, the substrate was oxidized by the internal nitro group (figure 46 on page 54, chapter 3.4.1 on page 27).

By the acidically catalyzed action of triethyl orthoformate **28** could be transformed into the trivalent phosphorus compound **29**, whereas not only the

transformation into the trivalent compound but also ring closure could be accomplished. The intended transesterification with aliphatic alcohols and subsequent Michaelis-Arbuzov rearrangement was prevented by the oxidation of the compound by the internal nitro group at temperatures necessary for transesterification (100-120°C) or Michaelis-Arbuzov rearrangement (180°C).

Non-destructive nitration of alkylated and alkoxyated DOPO derivatives can be performed with acetic anhydride and fuming nitric acid. The resulting *para*-nitro compounds are obtained in good yields. As side products, its regioisomers and other dinitro compounds are formed. Whereas some of the *para*-nitro compounds can be transformed into the corresponding amines with hydrogen and Pd/C, this method fails when applied on the side products formed during nitration (figure 47 on page 54, chapter 3.4.2 to 3.4.7 on pages 29ff).

The reduction of the *para*-nitro group bound to the DOPO framework with hydrogen and Pd/C does not succeed with all compounds containing this structural component. Structural peculiarities - such as regioisomerism of the nitro group, additional nitrogen-containing groupings and diastereomerism - have a dominating effect on the chemical reactivity of the nitrated DOPO derivatives under reductive conditions compared to other parameters.

TGMDA is widely used for manufacturing carbon fibre-reinforced composites. Due to the outstanding properties of epoxy resin materials based on it (mechanical strength, glass transition temperature, radiation stability) and despite its high price it's the epoxy resin of choice in aerospace and military applications. In order to evaluate their burning performance carbon fibre-reinforced composites based on TGMDA and phosphorus-containing hardeners and additives were manufactured. Furthermore, systems based on DDM and DDS as hardeners were prepared for reasons of comparison (chapter 3.5 on page 39).

Due to the high number of measurable values and the good transferability on regular burning scenarios cone calorimetry was chosen as a testing method. When comparing the burning performance of well-established carbon fibre-reinforced epoxy resin systems based on DGEBA with the analogous systems of this work especially the considerably improved PHRR and THR attract attention. The TTI on the other hand mostly remain in the same range for both the DGEBA and the TGMDA systems.

The lower epoxy equivalent weight of TGMDA and consequentially the higher influence of the hardener and the increase of the phosphorus content

are possible reasons for the improvement of the burning performance. The higher cross-linking density of TGMDA compared to DGEBA and increased P-N-synergism effects due to the amino groups of the TGMDA are other possible explanations. Furthermore, a lower heat-release capacity - a rate for the burnability of polymers - is attributed to TGMDA compared to DGEBA.

In the frame of this work, well-known findings like the inferior flame retardancy of diamino triphenyl phosphinates and phosphates in carbon fibre-reinforced epoxy resin systems as well as the notable improvement in this respect by the use of DOPO-containing additives and hardeners could be confirmed. In addition, a direct comparison of two DOPO-based diamines with differing amount of linkages to the rest of the epoxy network could be performed. The diamine with the DOPO-fragment linked only once displayed a considerably improved flame retardant effect.

6 Experimenteller Teil

6.1 Chemikalien, Lösungsmittel, Materialien und Apparaturen

9,10-Dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-oxid (Schill & Seilacher), Chlorodiphenylphosphin, Phenylphosphonsäuredichlorid, Phenylphosphorsäuredichlorid, Acetanhydrid (ABCR), 10wt% Palladium auf Kohle (Pd/C), Phenol, m-Nitrophenol, Thionylchloride, *tert*-Butylhydroperoxid (5.5M in Nonan), *para*-Tolualdehyd (Fluka), *meta*-Fluorphenol, $\text{HNO}_{3,\text{fum}}$, $\text{H}_2\text{SO}_{4,\text{conc}}$ (Merck), *para*-Toluidin, *meta*-Nitroanilin, *para*-Toluolsulfonsäure, *para*-Toluolsulfonsäuremethylester, Acrylsäure, Triethylorthoformiat, *meta*-Nitrobenzaldehyd, *para*-Nitrobenzylalkohol, 1,3,5-Tris-(2-hydroxyethyl)-cyanursäure und Kupfer(I)-chlorid (Aldrich) wurden wie geliefert eingesetzt. Wasserstoff 5.0 wurde durch Basi zur Verfügung gestellt.

Bis-(3-aminophenyl)-methylphosphinoxid (**1**) [130, 131], Phenylphosphonsäurebis-(4-aminophenyl)-ester (**4**) [75], Phosphorsäurebis-(4-aminophenyl)-esterphenylester (**5**) [73], **6** [83], 10-Ethyl-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-oxid (**30**) [116], die DOPO-Derivate **39** und **53** [116], (10-Oxo-10*H*-9-oxa-10 λ^5 -phosphaphenanthren-10-yl)-methanol (Dopoform) [104] und 10-*n*-Propoxy-10*H*-9-oxa-10-phosphaphenanthren [113] wurden nach literaturbekannten Arbeitsvorschriften dargestellt.

DGEBA (Ruetapox 0162) mit einem Epoxidequivalentgewicht von 173g/eq und frei von Hydroxygruppen sowie TGMDA (Ruetapox VE 2895) mit einem Epoxidequivalentgewicht von 117g/eq wurden von Bakelite zur Verfügung gestellt. DDS mit einem Aminoequivalentgewicht von 62g/eq wurde bei Merck erworben, DDM mit einem Aminoequivalentgewicht von 49.5g/eq wurde bei Aldrich erworben.

Das Kohlefasergewebe Atlas 1/4 (Fasergewicht: 370g/m²) wurde von der Firma ECC GmbH & CO zur Verfügung gestellt.

Reaktionen mit Pd/C und H₂ unter erhöhtem Druck wurden entweder in einem 300ml- oder einem 1L-Autoklav durchgeführt, die mit einem Thermo-element, einem Brooks 5866 Druck- und einem Bronkhorst F-231-FD-33-V Flussregler ausgestattet sind.

6.2 Synthesevorschriften

6.2.1 Charakterisierung

Schmelzpunkte (Smp) wurden mit einem Büchi B-545 gemessen.

Elementaranalysen wurden mit einem Vario EL III der Firma Elementar Analysensysteme GmbH erhalten.

Hochauflösende Massenspektrometrie (HRMS) und Elektronenstoßmassenspektrometrie (MS) wurden mit einem Finnigan MAT-4000-1 durchgeführt. Elektronenspray Ionisations Massenspektrometrie (ESI) wurde mit einem Hewlett-Packard LC-MSD 1100 durchgeführt.

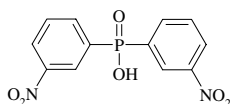
Infrarotspektren (IR) wurden auf einem Perkin-Elmer System 2000 FT-IR aufgenommen.

Kernresonanzspektren (NMR) wurden mit einem Bruker AC-250 (250Mhz) und einem Varian INOVA-400 (400Mhz) gemessen. Als interne Standards wurden Tetramethylsilan, verschiedene Lösungsmittel [134] und Trimethylphosphat [135] verwendet.

Röntgenstrukturanalysen (RSA) wurden an einem Siemens SMART-1000-CCD Diffraktometer mit Mo-K α ($\lambda=0.71073$, Graphit-Monochromator) bei 200K durchgeführt. Die erhaltenen Daten wurden einer Lorentz- und Polarisationskorrektur unterzogen. Die experimentelle Absorptionskorrektur erfolgte mit SADABS [136], die Strukturaufklärung und -verfeinerung mit SHELX-97 [137]. XPMA [138] und WinRay [139] wurden zur graphischen Evaluierung und Darstellung verwendet.

Substanzen mit mehr als einer DOPO-Einheit werden als zu komplex betrachtet, um sie korrekt nach IUPAC zu benennen; sie werden ausschließlich mit ihren Nummern bezeichnet.

6.2.2 Darstellung von Bis-(3-nitrophenyl)-phosphinsäure (12)



C₁₂H₉N₂O₆P
M=308.2g/mol
kristallin, weiß

Unter starker Entwicklung von Wärme und HCl werden über 30min Chlorodiphenylphosphin (95wt%, 125g, 0.54mol) und danach über 30min 25ml H₂O zu 250ml eisgekühlter H₂SO_{4,conc} getropft. 250ml HNO_{3,fum} werden über 4h zugetropft wobei die Temperatur mithilfe eines Eisbades unter 20°C gehalten wird. Danach wird die Lösung langsam erwärmt, über Nacht bei RT gerührt und auf Eis gegossen. Der Niederschlag wird abfiltriert. Umkristallisation aus Eisessig. Ausbeute: 123g (74% d.T.)

Smp: \approx 265°C (Zers.; Lit: 268°C [95], 268-270°C [96])

Anal_{gef}: C, 46.75; H, 3.00; N, 9.03

Anal_{ber}: C, 46.77; H, 2.94; N, 9.09

HRMS: M_{gef}=308.0207g/mol, M_{ber}=308.0198g/mol

MS (70eV): m/z=308, 291, 262, 246, 216

IR (KBr): 1609, 1534, 1420, 1351, 1285, 1150cm⁻¹

¹H-NMR (250MHz, d₆-DMSO, 300K):

δ H/ppm

7.78	ddd	J _{HH} =7.2, 8.1Hz; J _{PH} =3.1Hz	2	CH-CH-CH
8.19	dd	J _{HH} =7.2Hz; J _{PH} =11.2Hz	2	P-C-CH-CH
8.37	d	J _{HH} =8.1Hz	2	N-C-CH-CH
8.52	d	J _{PH} =12.6Hz	2	C-CH-C
12.4	bs		1	OH

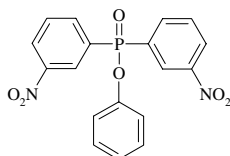
¹³C-NMR (250MHz, d₆-DMSO, 300K):

δ C/ppm

125.4	J _{CP} =11.5Hz	C-CH-C
126.5	J _{CP} =2.3Hz	N-C-CH-CH
130.6	J _{CP} =13.2Hz	CH-CH-CH
137.0	J _{CP} =136.1Hz	P-C
137.4	J _{CP} =10.3Hz	P-C-CH-CH
147.7	J _{CP} =15.5Hz	N-C

³¹P-NMR (250MHz, d₆-DMSO, 300K): δ P=18.2ppm

6.2.3 Darstellung von Bis-(3-nitrophenyl)-phosphinsäurephenylester (**13**)



C₁₈H₁₃N₂O₆P
M=384.3g/mol
kristallin, weiß

Eine Suspension von **12** (92.5g, 0.3mol) und Thionylchlorid (110ml, 1.5mol) wird über Nacht unter Rückfluss und Ausschluss von Feuchtigkeit gerührt. Thionylchlorid wird abdestilliert, der verbleibende Feststoff gemahlen und unter Argon bei 80°C zu 300ml THF_{abs} gegeben. Die Suspension wird in einem Eisbad gekühlt und über 1h werden Phenol (31.1g, 0.33mol) und TEA (46ml, 0.33mol), gelöst in 200ml THF_{abs}, zugetropft. Danach wird die Reaktionsmischung bei 50°C für 3h gerührt. Ausgefallenes Triethylaminhydrochlorid wird abfiltriert und mit THF extrahiert. Das vereinte, konzentrierte Filtrat wird mit 700ml CHCl₃ verdünnt, mit dreimal je 300ml 2%iger eiskalter aquatischer NaOH-Lösung und dreimal mit je 300ml H₂O gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Umkristallisation aus EtOH. Ausbeute: 85.2g (74% d.T.)

Smp: 114°C

Anal_{gef}: C, 56.38; H, 3.80; N, 7.01

Anal_{ber}: C, 56.26; H, 3.41; N, 7.29

HRMS: M_{gef}=384.0426g/mol, M_{ber}=384.0511g/mol

MS (70eV): m/z=384, 383, 367, 337, 291, 245

IR (KBr): 1608, 1540, 1528, 1487, 1351, 1249, 1195, 1090cm⁻¹

¹H-NMR (250MHz, CDCl₃, 300K):

δH/ppm

7.07	t	J _{HH} =7.2Hz	1	p-Ph
7.10-7.26	m		4	o-Ph, m-Ph
7.67	ddd	J _{HH} =7.6, 8.3Hz; J _{PH} =3.6Hz	2	CH-CH-CH
8.19	dd	J _{HH} =7.6Hz; J _{PH} =11.9Hz	2	P-C-CH-CH
8.35	d	J _{HH} =8.3Hz	2	N-C-CH-CH
8.67	d	J _{PH} =13.2Hz	2	C-CH-C

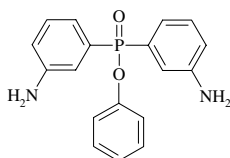
^{13}C -NMR (250MHz, CDCl_3 , 300K):

$\delta\text{C/ppm}$

120.6	$J_{\text{CP}}=4.6\text{Hz}$	o-Ph
125.7		p-Ph
126.8	$J_{\text{CP}}=12.2\text{Hz}$	C- <u>CH</u> -C
127.8	$J_{\text{CP}}=2.7\text{Hz}$	N-C- <u>CH</u> -CH
130.3		m-Ph
130.6	$J_{\text{CP}}=13.8\text{Hz}$	CH- <u>CH</u> -CH
132.6	$J_{\text{CP}}=140.7\text{Hz}$	P-C
137.6	$J_{\text{CP}}=10.2\text{Hz}$	P-C- <u>CH</u> -CH
148.4	$J_{\text{CP}}=16.4\text{Hz}$	N-C
150.1	$J_{\text{CP}}=7.9\text{Hz}$	O-C

^{31}P -NMR (250MHz, CDCl_3 , 300K): $\delta\text{P}=24.1\text{ppm}$

6.2.4 Darstellung von Bis-(3-aminophenyl)-phosphinsäurephenylester (14)



$\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{O}_2\text{P}$

$M=324.3\text{g/mol}$

kristallin, sandfarben

13 (57.6g, 0.15mol) wird in 700ml heißem EtOH gelöst. Danach wird 1g Pd/C zugegeben. Die Reaktionsmischung wird unter starkem Rühren bei 45°C und 3bar H_2 gehalten bis kein Gasverbrauch mehr feststellbar ist. Pd/C wird abfiltriert und EtOH durch Vakuumdestillation entfernt. Umkristallisation aus CH_2Cl_2 . Ausbeute: 39.9g (82% d.T.)

Smp: 125°C

Anal_{gef}: C, 66.59; H, 5.59; N, 8.65

Anal_{ber}: C, 66.66; H, 5.28; N, 8.64

HRMS: $M_{\text{gef}}=324.0960\text{g/mol}$, $M_{\text{ber}}=324.1028\text{g/mol}$

MS (70eV): $m/z=324$, 323, 231

IR (KBr): 1630, 1596, 1487, 1441, 1312, 1280, 1199, 1108 cm^{-1}

^1H -NMR (250MHz, CDCl_3 , 300K):

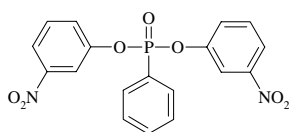
$\delta\text{H/ppm}$				
3.77	bs		4	NH
6.70	d	$J_{\text{HH}}=7.4\text{Hz}$	2	N-C- <u>CH</u> -CH
6.98	t	$J_{\text{HH}}=6.9\text{Hz}$	1	p-Ph
7.08-7.21	m		10	

^{13}C -NMR (250MHz, CDCl_3 , 300K):

$\delta\text{C/ppm}$		
117.5	$J_{\text{CP}}=11.7\text{Hz}$	C- <u>CH</u> -C
118.6	$J_{\text{CP}}=2.7\text{Hz}$	N-C- <u>CH</u> -CH
120.6	$J_{\text{CP}}=4.8\text{Hz}$	o-Ph
121.1	$J_{\text{CP}}=10.0\text{Hz}$	P-C- <u>CH</u> -CH
124.3		p-Ph
129.3	$J_{\text{CP}}=14.9\text{Hz}$	CH- <u>CH</u> -CH
129.4		m-Ph
131.6	$J_{\text{CP}}=137.1\text{Hz}$	P-C
146.7	$J_{\text{CP}}=16.0\text{Hz}$	N-C
150.9	$J_{\text{CP}}=8.3\text{Hz}$	O-C

^{31}P -NMR (250MHz, CDCl_3 , 300K): $\delta\text{P}=32.0\text{ppm}$

6.2.5 Darstellung von Phenylphosphonsäurebis-(3-nitrophenyl)-ester (15)



$\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_7\text{P}$
 $M=400.3\text{g/mol}$
 kristallin, weiß

m-Nitrophenol (104.3g, 0.75mol), TEA (104ml, 0.75mol) und 1g CuCl werden unter Argon in 450ml THF_{abs} gelöst. Die Lösung wird mithilfe eines Eisbades gekühlt und über 2h wird Phenylphosphonsäuredichlorid (95wt%, 71.8g, 0.35mol), gelöst in 250ml THF_{abs} , zugetropft. Danach wird die Reaktionsmischung über 3h bei RT gerührt. Ausgefallenes Triethylaminhydrochlorid wird abfiltriert und mit THF extrahiert. Das vereinte konzentrierte Filtrat wird mit 750ml eiskaltem CHCl_3 verdünnt und mit zweimal je 250ml 3%iger eiskalter wässriger NaOH-Lösung gewaschen. Die vereinten wässrigen Lösungen werden mit 100ml CHCl_3 extrahiert und die vereinten organischen

Lösungen mit dreimal je 200ml H₂O gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet.
 Umkristallisation aus EtOH. Ausbeute: 115.3g (82% d.T.)

Smp: 91°C

Anal_{gef}: C, 54.03; H, 3.25; N, 6.92

Anal_{ber}: C, 54.01; H, 3.27; N, 7.00

HRMS: M_{gef}=400.0485g/mol, M_{ber}=400.0460g/mol

MS (70eV): m/z=400, 399, 383, 262

IR (KBr): 1534, 1473, 1442, 1346, 1271, 1206, 1131, 1079cm⁻¹

¹H-NMR (250MHz, CDCl₃, 300K):

δH/ppm

7.51-7.83 m 7 O-C-CH-CH, m-Ph, N-C-CH-CH, p-Ph

8.00-8.22 m 6 C-CH-C, N-C-CH-CH, o-Ph

¹³C-NMR (250MHz, CDCl₃, 300K):

δC/ppm

115.8 J_{CP}=5.1Hz C-CH-C

120.2 N-C-CH-CH

124.5 J_{CP}=193.0Hz P-C

126.7 J_{CP}=4.4Hz O-C-CH-CH

128.9 J_{CP}=16.2Hz m-Ph

130.5 CH-CH-CH

132.0 J_{CP}=10.9Hz o-Ph

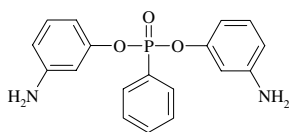
134.1 J_{CP}=3.2Hz p-Ph

148.6 N-C

150.0 J_{CP}=7.3Hz O-C

³¹P-NMR (250MHz, CDCl₃, 300K): δP=14.2ppm

6.2.6 Darstellung von Phenylphosphonsäurebis-(3-aminophenyl)- ester (16)



C₁₈H₁₇N₂O₃P

M=340.3g/mol

kristallin, sandfarben

15 (56.0g, 0.14mol) wird in 750ml heißem EtOH gelöst. Danach wird 1g Pd/C zugegeben. Die Reaktionsmischung wird unter starkem Rühren bei 40°C und 3bar H₂ gehalten bis kein Gasverbrauch mehr feststellbar ist. Pd/C wird abfiltriert und EtOH durch Vakuumdestillation entfernt. Umkristallisation aus CH₂Cl₂. Ausbeute: 43.5g (91% d.T.)

Smp: 116°C

Anal_{gef}: C, 63.42; H, 5.30; N, 8.16

Anal_{ber}: C, 63.53; H, 5.04; N, 8.23

HRMS: M_{gef}=340.0970g/mol, M_{ber}=340.0977g/mol

MS (70eV): m/z=340, 232, 200

IR (KBr): 1628, 1577, 1493, 1465, 1440, 1249, 1141cm⁻¹

¹H-NMR (250MHz, CDCl₃, 300K):

δH/ppm

3.61	bs		4	NH
6.43	d	J _{HH} =8.2Hz	2	N-C-CH-CH
6.52	d	J _{HH} =7.4Hz	2	O-C-CH-CH
6.54	s		2	C-CH-C
7.03	dd	J _{HH} =8.2, 7.4Hz	2	N-C-CH-CH
7.41-7.53	m		2	m-Ph
7.58	t	J _{HH} =7.4Hz	1	p-Ph
7.93	dd	J _{HH} =7.7Hz; J _{PH} =13.9Hz	2	o-Ph

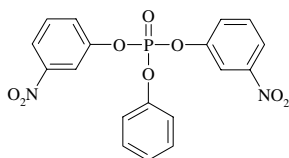
¹³C-NMR (250MHz, CDCl₃, 300K):

δC/ppm

107.2	J _{CP} =4.6Hz	C-CH-C
110.2	J _{CP} =4.7Hz	O-C-CH-CH
111.8		N-C-CH-CH
127.0	J _{CP} =193.0Hz	P-C
128.5	J _{CP} =15.9Hz	m-Ph
130.1		CH-CH-CH
132.2	J _{CP} =10.3Hz	o-Ph
133.0	J _{CP} =3.2Hz	p-Ph
147.9		N-C
151.3	J _{CP} =7.7Hz	O-C

³¹P-NMR (250MHz, CDCl₃, 300K): δP=11.8ppm

6.2.7 Darstellung von Phosphorsäurebis-(3-nitrophenyl)-esterphenylester (17)



C₁₈H₁₃N₂O₈P
M=416.3g/mol
kristallin, weiß

m-Nitrophenol (73.7g, 0.53mol), TEA (74ml, 0.53mol) und 1g CuCl werden unter Argon in 200ml THF_{abs} gelöst. Die Lösung wird mithilfe eines Eisbades gekühlt, über 1h Phenylphosphorsäuredichlorid (52.7g, 0.25mol), gelöst in 125ml THF_{abs}, zugetropft und über 2h bei RT gerührt. Ausgefallenes Triethylaminhydrochlorid wird abfiltriert und mit THF extrahiert. Das vereinte konzentrierte Filtrat wird mit 600ml eiskaltem CH₂Cl₂ verdünnt und mit zweimal je 200ml 2%iger eiskalter wässriger NaOH-Lösung gewaschen. Die vereinten wässrigen Lösungen werden mit 100ml CH₂Cl₂ extrahiert und die vereinten organischen Lösungen mit 200ml H₂O gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Umkristallisation aus MeOH. Ausbeute: 76.2g (73% d.T.)

Smp: 61°C

Anal_{gef}: C, 51.98; H, 3.07; N, 7.01

Anal_{ber}: C, 51.93; H, 3.15; N, 6.73

HRMS: M_{gef}=416.0398g/mol, M_{ber}=416.0410g/mol

MS (70eV): m/z=416, 399, 371, 324

IR (KBr): 1589, 1533, 1477, 1349, 1294, 1204, 1183, 1082cm⁻¹

¹H-NMR (250MHz, CDCl₃, 300K):

δH/ppm

7.12-7.24	m		3	o-Ph, p-Ph
7.32	dd	J _{HH} =7.7, 7.7Hz	2	m-Ph
7.44-7.61	m		4	N-C-CH-CH-CH, N-C-CH-CH
7.95-8.11	m		4	C-CH-C, N-C-CH-CH

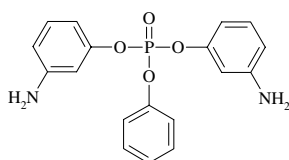
^{13}C -NMR (250MHz, CDCl_3 , 300K):

$\delta\text{C/ppm}$

115.7	$J_{\text{CP}}=5.6\text{Hz}$	C- <u>C</u> H-C
119.9	$J_{\text{CP}}=4.9\text{Hz}$	o-Ph
120.9		N-C- <u>C</u> H-CH
126.3	$J_{\text{CP}}=4.7\text{Hz}$	N-C-CH-CH- <u>C</u> H
126.4		p-Ph
130.2		m-Ph
130.8		N-C-CH- <u>C</u> H
149.0		N-C
149.7	$J_{\text{CP}}=7.6\text{Hz}$	O- <u>C</u> -CH-CH-CH-CH
150.3	$J_{\text{CP}}=6.8\text{Hz}$	O- <u>C</u> -CH-C

^{31}P -NMR (250MHz, CDCl_3 , 300K): $\delta\text{P}=-17.6\text{ppm}$

6.2.8 Darstellung von Phosphorsäurebis-(3-aminophenyl)-esterphenylester (18)



$\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{O}_4\text{P}$
 $M=356.3\text{g/mol}$
 kristallin, sandfarben

17 (41.6g, 0.1mol) wird in 250ml heißem EtOH gelöst. Danach wird 1g Pd/C zugegeben. Die Reaktionsmischung wird unter starkem Rühren bei 30°C und 2bar H_2 gehalten bis kein Gasverbrauch mehr feststellbar ist. Pd/C wird abfiltriert, EtOH durch Vakuumdestillation entfernt und der verbleibende Feststoff in 150ml CH_2Cl_2 gelöst. Der entstandene Niederschlag wird abfiltriert und CH_2Cl_2 durch Vakuumdestillation entfernt. Umkristallisation aus EtOH. Ausbeute: 27.1g (76% d.T.)

Smp: 112°C

Anal_{gef}: C, 60.94; H, 5.12; N, 7.81

Anal_{ber}: C, 60.68; H, 4.81; N, 7.86

HRMS: $M_{\text{gef}}=356.0921\text{g/mol}$, $M_{\text{ber}}=356.0926\text{g/mol}$

MS (70eV): $m/z=356, 262, 247, 200$

IR (KBr): 1611, 1585, 1492, 1467, 1276, 1207, 1167, 1141cm⁻¹

¹H-NMR (250MHz, CDCl₃, 300K):

δH/ppm

3.65	bs		4	NH
6.37	d	J _{HH} =7.9Hz	2	N-C-CH-CH
6.44	s		2	C-CH-C
6.50	d	J _{HH} =8.2Hz	2	N-C-CH-CH-CH
6.97	dd	J _{HH} =7.9, 8.2Hz	2	N-C-CH-CH
7.05-7.18	m		3	o-Ph, p-Ph
7.26	dd	J _{HH} =7.9, 7.9Hz	2	m-Ph

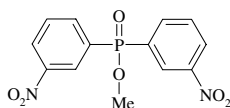
¹³C-NMR (250MHz, CDCl₃, 300K):

δC/ppm

106.5	J _{CP} =5.1Hz	C-CH-C
109.4	J _{CP} =5.0Hz	N-C-CH-CH-CH
112.1		N-C-CH-CH
120.1	J _{CP} =4.8Hz	o-Ph
125.4		p-Ph
129.7		m-Ph
130.2		N-C-CH-CH
148.1		N-C
150.4	J _{CP} =7.7Hz	O-C-CH-CH-CH-CH
151.2	J _{CP} =7.2Hz	O-C-CH-C

³¹P-NMR (250MHz, CDCl₃, 300K): δP=-17.9ppm

6.2.9 Darstellung von Bis-(3-nitrophenyl)-phosphinsäuremethylester (19)



C₁₃H₁₁N₂O₆P

M=322.2g/mol

kristallin, sandfarben

Eine Suspension von **12** (46.2g, 0.15mol) und Thionylchlorid (55ml, 0.75mol) wird über Nacht unter Rückfluss und Ausschluss von Feuchtigkeit gerührt. Thionylchlorid wird abdestilliert, der verbleibende Feststoff gemahlen und unter Argon 200ml THF_{abs} zugegeben. Die Suspension wird in einem Eis-

bad gekühlt und über 15min werden Methanol (12.2ml, 0.30mol) und TEA (22.3ml, 0.16mol), gelöst in 100ml THF_{abs}, zugetropft. Danach wird die Reaktionsmischung bei RT über Nacht gerührt. Ausgefallenes Triethylaminhydrochlorid wird abfiltriert und mit THF extrahiert. Umkristallisation aus MeOH. Ausbeute: 27.5g (57% d.T.)

Smp: 135°C (Lit: 135-136°C [101], 127-128°C [102])

HRMS: $M_{\text{gef}}=322.0309\text{g/mol}$, $M_{\text{ber}}=322.0355\text{g/mol}$

MS (70eV): $m/z=322, 321, 305, 292, 275, 230, 200, 154$

IR (KBr): 1606, 1522, 1349, 1245, 1089, 1033 cm^{-1}

^1H -NMR (250MHz, CDCl_3 , 300K):

$\delta\text{H/ppm}$

3.88	d	$J_{\text{PH}}=11.3\text{Hz}$	3	CH_3
7.72	ddd	$J_{\text{HH}}=7.6, 8.2\text{Hz}; J_{\text{PH}}=3.5\text{Hz}$	2	$\text{CH}-\underline{\text{CH}}-\text{CH}$
8.16	dd	$J_{\text{HH}}=7.6\text{Hz}; J_{\text{PH}}=10.6\text{Hz}$	2	$\text{P}-\text{C}-\underline{\text{CH}}-\text{CH}$
8.41	d	$J_{\text{HH}}=8.3\text{Hz}$	2	$\text{N}-\text{C}-\underline{\text{CH}}-\text{CH}$
8.65	d	$J_{\text{PH}}=12.9\text{Hz}$	2	$\text{C}-\underline{\text{CH}}-\text{C}$

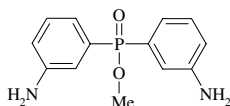
^{13}C -NMR (250MHz, CDCl_3 , 300K):

$\delta\text{C/ppm}$

52.3	$J_{\text{CP}}=6.1\text{Hz}$	CH_3
126.4	$J_{\text{CP}}=11.9\text{Hz}$	$\text{C}-\underline{\text{CH}}-\text{C}$
127.3	$J_{\text{CP}}=2.7\text{Hz}$	$\text{N}-\text{C}-\underline{\text{CH}}-\text{CH}$
130.3	$J_{\text{CP}}=13.6\text{Hz}$	$\text{CH}-\underline{\text{CH}}-\text{CH}$
132.5	$J_{\text{CP}}=139.6\text{Hz}$	$\text{P}-\text{C}$
137.2	$J_{\text{CP}}=10.2\text{Hz}$	$\text{P}-\text{C}-\underline{\text{CH}}-\text{CH}$
148.1	$J_{\text{CP}}=15.8\text{Hz}$	$\text{N}-\text{C}$

^{31}P -NMR (250MHz, CDCl_3 , 300K): $\delta\text{P}=27.5\text{ppm}$

6.2.10 Darstellung von Bis-(3-aminophenyl)-phosphinsäuremethylester (20)



$C_{13}H_{15}N_2O_2P$
 $M=262.2\text{g/mol}$
 kristallin, sandfarben

19 (20.3g, 63mmol) wird in 200ml MeOH suspendiert. Danach werden 400mg Pd/C zugegeben. Die Reaktionsmischung wird unter starkem Rühren bei 40°C und 3bar H_2 gehalten bis kein Gasverbrauch mehr feststellbar ist. Pd/C wird abfiltriert und MeOH durch Vakuumdestillation entfernt. Umkristallisation aus CH_2Cl_2 . Ausbeute: 14.7g (89% d.T.)

Smp: 103°C

HRMS: $M_{\text{gef}}=262.0866\text{g/mol}$, $M_{\text{ber}}=262.0871\text{g/mol}$

MS (70eV): $m/z=262, 261, 229$

IR (KBr): 1622, 1595, 1486, 1442, 1316, 1280, 1199, 1111, 1041 cm^{-1}

^1H -NMR (250MHz, $CDCl_3$, 300K):

$\delta\text{H/ppm}$

3.74	bs		4	NH
3.77	d	$J_{\text{PH}}=10.8\text{Hz}$	3	CH_3
6.79	d	$J_{\text{HH}}=8.7\text{Hz}$	2	N-C- <u>CH</u> -CH
7.06-7.25	m		6	

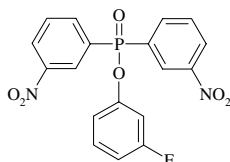
^{13}C -NMR (250MHz, $CDCl_3$, 300K):

$\delta\text{C/ppm}$

54.3	$J_{\text{CP}}=5.9\text{Hz}$	CH_3
117.7	$J_{\text{CP}}=11.4\text{Hz}$	C- <u>CH</u> -C
118.5	$J_{\text{CP}}=2.9\text{Hz}$	N-C- <u>CH</u> -CH
121.3	$J_{\text{CP}}=9.7\text{Hz}$	P-C- <u>CH</u> -CH
129.5	$J_{\text{CP}}=15.0\text{Hz}$	CH- <u>CH</u> -CH
131.8	$J_{\text{CP}}=136.1\text{Hz}$	P-C
146.5	$J_{\text{CP}}=15.6\text{Hz}$	N-C

^{31}P -NMR (250MHz, $CDCl_3$, 300K): $\delta\text{P}=34.9\text{ppm}$

6.2.11 Darstellung von Bis-(3-nitrophenyl)-phosphinsäure-3-fluorphenylester (21)



C₁₈H₁₂N₂O₆PF
M=402.3g/mol
kristallin, weiß

Eine Suspension von **12** (30.8g, 0.1mol) und Thionylchlorid (36ml, 0.5mol) wird über Nacht unter Rückfluss und Ausschluss von Feuchtigkeit gerührt. Thionylchlorid wird abdestilliert, der verbleibende Feststoff gemahlen und unter Argon 120ml THF_{abs} zugegeben. Die Suspension wird in einem Eisbad gekühlt und über 30min werden *meta*-Fluorphenol (10.0ml, 0.11mol) und TEA (15.4ml, 0.11mol), gelöst in 30ml THF_{abs}, zugetropft. Danach wird die Reaktionsmischung bei RT über Nacht gerührt. Ausgefallenes Triethylaminhydrochlorid wird abfiltriert und mit THF extrahiert. Umkristallisation aus EtOH. Ausbeute: 27.9g (69% d.T.)

Smp: 146°C

HRMS: M_{gef}=402.0381g/mol, M_{ber}=402.0417g/mol

MS (70eV): m/z=402, 401, 355, 291, 245

IR (KBr): 1602, 1521, 1479, 1353, 1258, 1247, 1123, 1088, 1073cm⁻¹

¹H-NMR (250MHz, CDCl₃, 300K):

δH/ppm				
6.88	dd	J _{HH} =8.5Hz; J _{FH} =8.5Hz	1	CH-CH-CF
7.02	d	J _{FH} =10.0Hz	1	C-CH-CF
7.06	d	J _{HH} =8.9Hz	1	O-C-CH-CH
7.21-7.32	m		1	CH-CH-CF
7.76	ddd	J _{HH} =7.6, 8.3Hz; J _{PH} =3.7Hz	2	P-C-CH-CH
8.25	dd	J _{HH} =7.6Hz; J _{PH} =11.9Hz	2	P-C-CH-CH
8.45	d	J _{HH} =8.3Hz	2	N-C-CH-CH
8.73	d	J _{PH} =13.3Hz	2	N-C-CH-C

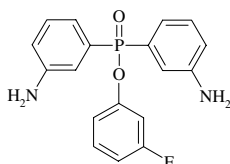
^{13}C -NMR (250MHz, CDCl_3 , 300K):

$\delta\text{C/ppm}$

108.7	$J_{\text{CP}}=5.2\text{Hz}; J_{\text{CF}}=25.1\text{Hz}$	C- <u>CH</u> -CF
112.8	$J_{\text{CF}}=21.2\text{Hz}$	CH- <u>CH</u> -CF
116.2	$J_{\text{CP}}=4.9\text{Hz}; J_{\text{CF}}=3.6\text{Hz}$	O-C- <u>CH</u> -CH
126.6	$J_{\text{CP}}=12.4\text{Hz}$	N-C- <u>CH</u> -C
127.9	$J_{\text{CP}}=2.7\text{Hz}$	N-C- <u>CH</u> -CH
130.5	$J_{\text{CP}}=14.0\text{Hz}$	N-C-CH- <u>CH</u>
130.9	$J_{\text{CF}}=9.6\text{Hz}$	<u>CH</u> -CH-CF
132.0	$J_{\text{CP}}=140.9\text{Hz}$	P-C
137.4	$J_{\text{CP}}=10.4\text{Hz}$	P-C- <u>CH</u> -CH
148.3	$J_{\text{CP}}=16.6\text{Hz}$	N-C
150.6	$J_{\text{CP}}=8.1\text{Hz}; J_{\text{CF}}=11.0\text{Hz}$	O-C
163.0	$J_{\text{CF}}=249.3\text{Hz}$	F-C

^{31}P -NMR (250MHz, CDCl_3 , 300K): $\delta\text{P}=24.9\text{ppm}$

6.2.12 Darstellung von Bis-(3-aminophenyl)-phosphinsäure-3-fluorphenylester (22)



$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2\text{PF}$

$M=342.3\text{g/mol}$

kristallin, gelb-orange

21 (26.1g, 65mmol) wird in 250ml EtOH suspendiert. Danach werden 200mg Pd/C zugegeben. Die Reaktionsmischung wird unter starkem Rühren bei 30°C und 3bar H_2 gehalten bis kein Gasverbrauch mehr feststellbar ist. Pd/C wird abfiltriert und EtOH durch Vakuumdestillation entfernt. Umkristallisation aus CH_2Cl_2 . Ausbeute: 13.3g (74% d.T.)

Smp: 111°C

HRMS: $M_{\text{gef}}=342.0893\text{g/mol}$, $M_{\text{ber}}=342.0933\text{g/mol}$

MS (70eV): $m/z=342, 341, 231$

IR (KBr): 1600, 1483, 1444, 1309, 1262, 1215, 1160, 1132 cm^{-1}

$^1\text{H-NMR}$ (250MHz, CDCl_3 , 300K):

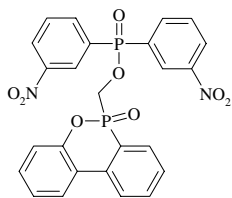
$\delta\text{H/ppm}$			
3.79	bs	4	NH
6.71-6.83	m	3	F-C-CH-CH, N-C-CH-CH
6.94	d $J_{\text{FH}}=10.2\text{Hz}$	1	O-C-CH-CF
6.99	d $J_{\text{HH}}=9.4\text{Hz}$	1	O-C-CH-CH
7.10-7.25	m	7	

$^{13}\text{C-NMR}$ (250MHz, CDCl_3 , 300K):

$\delta\text{C/ppm}$		
108.7	$J_{\text{CP}}=5.2\text{Hz}; J_{\text{CF}}=24.7\text{Hz}$	C-CH-CF
111.5	$J_{\text{CF}}=21.0\text{Hz}$	CH-CH-CF
116.5	$J_{\text{CP}}=4.8\text{Hz}; J_{\text{CF}}=3.4\text{Hz}$	O-C-CH-CH
117.6	$J_{\text{CP}}=11.8\text{Hz}$	N-C-CH-C
118.9	$J_{\text{CP}}=2.9\text{Hz}$	N-C-CH-CH
121.3	$J_{\text{CP}}=10.1\text{Hz}$	P-C-CH-CH
129.5	$J_{\text{CP}}=15.5\text{Hz}$	N-C-CH-CH
130.2	$J_{\text{CF}}=9.6\text{Hz}$	CH-CH-CF
131.3	$J_{\text{CP}}=137.0\text{Hz}$	P-C
146.7	$J_{\text{CP}}=16.1\text{Hz}$	N-C
151.8	$J_{\text{CP}}=8.1\text{Hz}; J_{\text{CF}}=11.1\text{Hz}$	O-C
162.8	$J_{\text{CF}}=247.3\text{Hz}$	F-C

$^{31}\text{P-NMR}$ (250MHz, CDCl_3 , 300K): $\delta\text{P}=33.1\text{ppm}$

6.2.13 Darstellung von Bis-(3-nitrophenyl)-phosphinsäure-10-oxo-10*H*-9-oxa-10 λ^5 -phosphaphenanthren-10-ylmethylester (**23**)



$\text{C}_{25}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_8\text{P}_2$
 $M=536.4\text{g/mol}$
 glasartig, gelb

Eine Suspension von **12** (1.54g, 5mmol) und Thionylchlorid (3.6ml, 50mmol) wird über Nacht unter Rückfluss und Ausschluss von Feuchtigkeit gerührt. Thionylchlorid wird abdestilliert und der verbleibende Feststoff unter Argon in 10ml DMF_{abs} gelöst. Bei RT werden über 15min (10-Oxo-10*H*-9-oxa-10 λ^5 -

phosphaphenanthren-10-yl)-methanol (Dopoform) (1.35g, 5.5mmol) und TEA (760 μ l, 5.5mmol), gelöst in DMF_{abs}, zugetropft. Die Reaktionsmischung wird über Nacht gerührt, auf 200ml H₂O gegossen und mit dreimal je 100ml CH₂Cl₂ extrahiert. Die vereinten org. Phasen werden mit zweimal je 25ml 1%iger wässriger NaOH, 50ml H₂O und 25ml NaCl_{sat} gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. DMF konnte nicht vollständig entfernt werden. Ausbeute: 1.54g (52% d.T.)

HRMS: M_{gef}=536.0554g/mol, M_{ber}=536.0538g/mol

MS (70eV): m/z=536, 233, 232, 215, 199, 168, 165

IR (KBr): 1668, 1607, 1530, 1478, 1424, 1531, 1241, 1150, 1090, 1043cm⁻¹

¹H-NMR (400MHz, CDCl₃, 300K):

δ H/ppm				
4.56-4.68	m		2	CH ₂
7.16	dd	J _{HH} =7.7, 8.0Hz	1	O-C-CH-CH-CH
7.18	d	J _{HH} =8.1Hz	1	O-C-CH
7.32	dd	J _{HH} =7.7, 8.1Hz	1	O-C-CH-CH
7.47-7.58	m		3	N-C-CH-CH', N-C-CH-CH'', P-C-CH-CH-CH-CH
7.64	dd	J _{HH} =7.6Hz; J _{PH} =11.7Hz	1	N-C-CH-CH-CH'
7.72	dd	J _{HH} =7.6, 7.6Hz	1	P-C-C-CH-CH
7.76	dd	J _{HH} =7.6Hz; J _{PH} =11.7Hz	1	N-C-CH-CH-CH''
7.84	d	J _{HH} =8.0Hz	1	O-C-C-CH
7.92	dd	J _{HH} =7.6Hz; J _{PH} =13.6Hz	1	P-C-CH-CH-CH-CH
7.97	dd	J _{HH} =8.1Hz; J _{PH} =5.4Hz	1	P-C-C-CH
8.12	d	J _{PH} =13.0Hz	1	C-CH'-C
8.22	d	J _{PH} =13.1Hz	1	C-CH''-C
8.26	d	J _{HH} =8.3Hz	1	N-C-CH'-CH
8.28	d	J _{HH} =8.3Hz	1	N-C-CH''-CH

^{13}C -NMR (400MHz, CDCl_3 , 300K):

$\delta\text{C/ppm}$

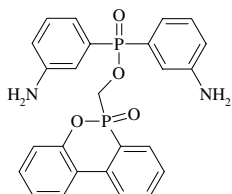
60.6	$J_{\text{CP}}=119.3, 6.4\text{Hz}$	CH_2
119.9	$J_{\text{CP}}=6.6\text{Hz}$	$\text{O}-\text{C}-\underline{\text{CH}}$
120.3	$J_{\text{CP}}=123.8\text{Hz}$	$\text{CH}_2-\text{P}-\underline{\text{C}}$
120.8	$J_{\text{CP}}=10.5\text{Hz}$	$\text{O}-\text{C}-\underline{\text{C}}$
123.6	$J_{\text{CP}}=9.9\text{Hz}$	$\text{P}-\text{C}-\text{C}-\underline{\text{CH}}$
124.7		$\text{O}-\text{C}-\text{CH}-\text{CH}-\underline{\text{CH}}$
124.8		$\text{O}-\text{C}-\text{C}-\underline{\text{CH}}$
125.9	$J_{\text{CP}}=11.2\text{Hz}$	$\text{C}-\underline{\text{C}}'\text{H}-\text{C}$
126.0	$J_{\text{CP}}=11.2\text{Hz}$	$\text{C}-\underline{\text{C}}''\text{H}-\text{C}$
127.4		$\text{N}-\text{C}-\underline{\text{C}}'\text{H}-\text{CH}$
127.5		$\text{N}-\text{C}-\underline{\text{C}}''\text{H}-\text{CH}$
128.9	$J_{\text{CP}}=13.7\text{Hz}$	$\text{P}-\text{C}-\text{CH}-\underline{\text{CH}}-\text{CH}-\text{CH}$
130.18	$J_{\text{CP}}=13.7\text{Hz}$	$\text{N}-\text{C}-\text{CH}-\underline{\text{C}}'\text{H}$
130.24	$J_{\text{CP}}=13.7\text{Hz}$	$\text{N}-\text{C}-\text{CH}-\underline{\text{C}}''\text{H}$
130.8	$J_{\text{CP}}=3.2\text{Hz}$	$\text{O}-\text{C}-\text{CH}-\underline{\text{CH}}$
130.9	$J_{\text{CP}}=9.5\text{Hz}$	$\text{P}-\text{C}-\underline{\text{CH}}-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}$
131.4	$J_{\text{CP}}=137.9\text{Hz}$	$\text{CH}_2-\text{O}-\text{P}-\underline{\text{C}}'$
131.5	$J_{\text{CP}}=137.9\text{Hz}$	$\text{CH}_2-\text{O}-\text{P}-\underline{\text{C}}''$
134.4		$\text{P}-\text{C}-\text{CH}-\text{CH}-\underline{\text{CH}}-\text{CH}$
136.5	$J_{\text{CP}}=6.0\text{Hz}$	$\text{P}-\text{C}-\underline{\text{C}}$
136.7	$J_{\text{CP}}=10.3\text{Hz}$	$\text{N}-\text{C}-\text{CH}-\text{CH}-\underline{\text{C}}'\text{H}$
136.9	$J_{\text{CP}}=10.2\text{Hz}$	$\text{N}-\text{C}-\text{CH}-\text{CH}-\underline{\text{C}}''\text{H}$
147.9	$J_{\text{CP}}=15.9\text{Hz}$	$\text{N}-\text{C}'$
148.0	$J_{\text{CP}}=16.1\text{Hz}$	$\text{N}-\text{C}''$
149.4	$J_{\text{CP}}=8.9\text{Hz}$	$\text{O}-\text{C}$

^{31}P -NMR (250MHz, CDCl_3 , 300K):

$\delta\text{P/ppm}$

28.7	$J_{\text{PP}}=27.3\text{Hz}$	P'
29.6	$J_{\text{PP}}=27.3\text{Hz}$	P''

6.2.14 Darstellung von Bis-(3-aminophenyl)-phosphinsäure-10-oxo-10*H*-9-oxa-10 λ^5 -phosphaphenanthren-10-ylmethylester (24)



C₂₅H₂₂N₂O₄P₂
M=476.4g/mol
glasartig, braun

23 (510mg, 0.95mmol) wird in 5ml DMF gelöst. Danach werden 100mg Pd/C zugegeben. Die Reaktionsmischung wird unter starkem Rühren 24h bei RT und 1bar H₂ gehalten. Pd/C wird abfiltriert und DMF durch Vakuumdestillation weitestmöglich entfernt. Ausbeute: 306mg (68% d.T.)

HRMS: M_{gef}=476.1160g/mol, M_{ber}=476.1055g/mol

MS (70eV): m/z=476, 248, 247, 232, 231, 230, 229, 216, 215, 199, 168, 165

IR (KBr): 1662, 1596, 1487, 1447, 1199, 1051cm⁻¹

¹H-NMR (400MHz, CDCl₃, 300K):

δH/ppm

4.03	bs		4	NH
4.29-4.44	m		2	CH ₂
6.41	dd	J _{HH} =7.6Hz; J _{PH} =11.9Hz	1	N-C-CH-CH-CH'
6.51-6.69	m		5	
6.84	ddd	J _{HH} =7.6, 7.6Hz; J _{PH} =4.6Hz	1	N-C-CH-CH
6.91	ddd	J _{HH} =7.6, 7.6Hz; J _{PH} =4.3Hz	1	N-C-CH-CH
7.11	d	J _{HH} =8.1Hz	1	O-C-CH
7.12	dd	J _{HH} =7.8, 8.0Hz	1	O-C-CH-CH-CH
7.25	dd	J _{HH} =8.1, 7.8Hz	1	O-C-CH-CH
7.37	ddd	J _{HH} =7.6, 7.8Hz; J _{PH} =3.0Hz	1	P-C-CH-CH-CH-CH
7.59	dd	J _{HH} =7.6, 7.4Hz	1	P-C-CH-CH-CH-CH
7.78	dd	J _{HH} =7.8Hz; J _{PH} =14.0Hz	1	P-C-CH-CH-CH-CH
7.80	d	J _{HH} =8.0Hz	1	O-C-C-CH
7.87	dd	J _{HH} =7.4Hz; J _{PH} =4.7Hz	1	P-C-C-CH

^{13}C -NMR (250MHz, CDCl_3 , 300K):

$\delta\text{C/ppm}$

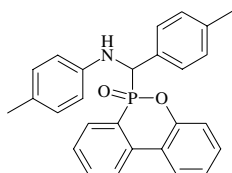
59.5	$J_{\text{CP}}=122.2, 7.2\text{Hz}$	CH_2
116.5	$J_{\text{CP}}=11.9\text{Hz}$	$\text{C}-\underline{\text{CH}}-\text{C}$
118.3		$\text{N}-\text{C}-\underline{\text{CH}}-\text{CH}$
119.6	$J_{\text{CP}}=8.0\text{Hz}$	$\text{O}-\text{C}-\underline{\text{CH}}$
119.7	$J_{\text{CP}}=10.3\text{Hz}$	$\text{N}-\text{C}-\text{CH}-\text{CH}-\underline{\text{CH}}$
120.5	$J_{\text{CP}}=124.9\text{Hz}$	$\text{CH}_2-\text{P}-\underline{\text{C}}$
120.8	$J_{\text{CP}}=10.5\text{Hz}$	$\text{O}-\text{C}-\underline{\text{C}}$
123.1	$J_{\text{CP}}=9.9\text{Hz}$	$\text{P}-\text{C}-\text{C}-\underline{\text{CH}}$
124.2		$\text{O}-\text{C}-\text{CH}-\text{CH}-\underline{\text{CH}}$
124.6		$\text{O}-\text{C}-\text{C}-\underline{\text{CH}}$
128.4	$J_{\text{CP}}=15.2\text{Hz}$	$\text{P}-\text{C}-\text{CH}-\underline{\text{CH}}-\text{CH}-\text{CH}$
129.0	$J_{\text{CP}}=15.5\text{Hz}$	$\text{N}-\text{C}-\text{CH}-\underline{\text{CH}}$
129.7	$J_{\text{CP}}=135.4\text{Hz}$	$\text{CH}_2-\text{O}-\text{P}-\underline{\text{C}}$
130.2		$\text{O}-\text{C}-\text{CH}-\underline{\text{CH}}$
130.6	$J_{\text{CP}}=9.6\text{Hz}$	$\text{P}-\text{C}-\underline{\text{CH}}-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}$
133.8		$\text{P}-\text{C}-\text{CH}-\text{CH}-\underline{\text{CH}}-\text{CH}$
136.2	$J_{\text{CP}}=6.2\text{Hz}$	$\text{P}-\text{C}-\underline{\text{C}}$
146.7	$J_{\text{CP}}=15.8\text{Hz}$	$\text{N}-\text{C}$
149.4	$J_{\text{CP}}=8.8\text{Hz}$	$\text{O}-\text{C}$

^{31}P -NMR (250MHz, CDCl_3 , 300K):

$\delta\text{P/ppm}$

30.0	$J_{\text{PP}}=32.7\text{Hz}$	P'
37.3	$J_{\text{PP}}=32.7\text{Hz}$	P''

6.2.15 Darstellung von [(10-Oxo-10*H*-9-oxa-10 λ^5 -phosphaphenan- thren-10-yl)-*para*-tolylmethyl]-*para*-tolylamin (25)



$\text{C}_{27}\text{H}_{24}\text{NO}_2\text{P}$
 $M=425.5\text{g/mol}$
 kristallin, weiß

para-Tolualdehyd (6.01g, 50mmol), *para*-Toluidin (5.36g, 50mmol) und PT-SA (95mg, 0.5mmol) werden in 100ml Benzol 3h unter Rückfluss gekocht, wobei das entstehende Wasser durch einen Wasserabscheider abgetrennt wird. DOPO wird vorsichtig über 15min zugegeben und die Reaktionslösung an-

schließend 1h gerührt. Der entstandene Niederschlag (Diastereomer I, 7.92g, 37% d.T.) wird abfiltriert und getrocknet, die Reaktionsmischung auf RT abgekühlt und der entstehende Niederschlag (Mischung Diastereomer I und II, 10.03g, 47%) wiederum abfiltriert und getrocknet.

Diastereomer I: Smp: 206°C

HRMS: M_{gef} =nicht gef., M_{ber} =425.1545g/mol

MS (70eV): m/z =216, 215, 210, 209, 208, 199, 168

IR (KBr): 3444, 3296, 1618, 1594, 1582, 1522, 1475, 1446, 1431, 1316, 1239, 1202, 1116 cm^{-1}

^1H -NMR (250MHz, CDCl_3 , 300K):

$\delta\text{H/ppm}$

2.15	s		3	NH-C-CH-CH-C- <u>CH₃</u>
2.31	d	$J_{\text{PH}}=1.6\text{Hz}$	3	CH-C-CH-CH-C- <u>CH₃</u>
4.79	d	$J_{\text{PH}}=15.8\text{Hz}$	1	P-CH
4.89	bs		1	NH
6.43	d	$J_{\text{HH}}=8.4\text{Hz}$	2	NH-C- <u>CH</u>
6.85	d	$J_{\text{HH}}=8.2\text{Hz}$	2	NH-C-CH- <u>CH</u>
6.96	d	$J_{\text{HH}}=8.0\text{Hz}$	1	O-C-CH
7.09	d	$J_{\text{HH}}=8.1\text{Hz}$	2	CH-C-CH- <u>CH</u>
7.19	d	$J_{\text{HH}}=8.2\text{Hz}$	2	CH-C- <u>CH</u> -CH
7.25	dd	$J_{\text{HH}}=7.7, 7.7\text{Hz}$	1	O-C-C-CH- <u>CH</u>
7.34	dd	$J_{\text{HH}}=7.5, 7.5\text{Hz}$	1	O-C-CH- <u>CH</u>
7.47	ddd	$J_{\text{HH}}=7.5, 7.5\text{Hz}; J_{\text{PH}}=3.1\text{Hz}$	1	P-C-CH- <u>CH</u>
7.70	dd	$J_{\text{HH}}=7.8, 7.8\text{Hz}$	1	P-C-C-CH- <u>CH</u>
7.90	d	$J_{\text{HH}}=7.8\text{Hz}$	1	O-C-C-CH
7.94	dd	$J_{\text{HH}}=8.1\text{Hz}; J_{\text{PH}}=5.3\text{Hz}$	1	P-C-C- <u>CH</u>
8.07	dd	$J_{\text{HH}}=7.6\text{Hz}; J_{\text{PH}}=12.2\text{Hz}$	1	P-C-CH

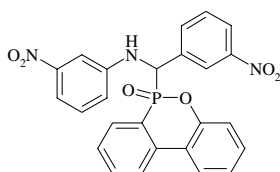
^{13}C -NMR (250MHz, CDCl_3 , 300K):

$\delta\text{C/ppm}$

20.3		NH-C-CH-CH-C- <u>CH</u> ₃
21.1		CH-C-CH-CH-C- <u>CH</u> ₃
58.0	$J_{\text{CP}}=105.4\text{Hz}$	P-CH
114.2		NH-C- <u>CH</u>
120.6	$J_{\text{CP}}=6.5\text{Hz}$	O-C- <u>CH</u>
121.9	$J_{\text{CP}}=10.3\text{Hz}$	O-C- <u>C</u>
123.1	$J_{\text{CP}}=118.3\text{Hz}$	P-C
123.5	$J_{\text{CP}}=9.9\text{Hz}$	P-C-C- <u>CH</u>
124.5		O-C-C-CH- <u>CH</u>
125.0		O-C-C- <u>CH</u>
127.8	$J_{\text{CP}}=5.0\text{Hz}$	CH-C- <u>CH</u> -CH
127.9		NH-C-CH-CH- <u>C</u>
128.4	$J_{\text{CP}}=12.7\text{Hz}$	P-C-CH- <u>CH</u>
129.2	$J_{\text{CP}}=2.6\text{Hz}$	CH-C-CH- <u>CH</u>
129.5		NH-C-CH- <u>CH</u>
130.4		O-C-CH- <u>CH</u>
131.0	$J_{\text{CP}}=4.0\text{Hz}$	P-CH- <u>C</u>
131.9	$J_{\text{CP}}=9.3\text{Hz}$	P-C- <u>CH</u>
133.6	$J_{\text{CP}}=2.4\text{Hz}$	P-C-C-CH- <u>CH</u>
136.1	$J_{\text{CP}}=6.8\text{Hz}$	P-C- <u>C</u>
137.8	$J_{\text{CP}}=3.0\text{Hz}$	CH-C-CH-CH- <u>C</u> -CH ₃
143.5	$J_{\text{CP}}=14.7\text{Hz}$	NH-C
149.3	$J_{\text{CP}}=8.5\text{Hz}$	O-C

^{31}P -NMR (250MHz, CDCl_3 , 300K): $\delta\text{P}=30.1\text{ppm}$

6.2.16 Darstellung von (3-Nitrophenyl)-[(3-nitrophenyl)-(10-oxo-10*H*-9-oxa-10 λ^5 -phosphaphenanthren-10-yl)-methyl]-amine (26)



$\text{C}_{25}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{O}_6\text{P}$
 $M=487.4\text{g/mol}$
 kristallin, gelb

meta-Nitrobenzaldehyd (7.56g, 50mmol), *meta*-Nitroanilin (6.91g, 50mmol)

und PTSA (95mg, 0.5mmol) werden in 150ml Benzol 3h unter Rückfluss gekocht, wobei das entstehende Wasser durch einen Wasserabscheider abgetrennt wird. DOPO wird vorsichtig über 15min zugegeben und die Reaktionslösung anschließend 1h gerührt. Der entstandene Niederschlag wird abfiltriert, mit 25ml Benzol gewaschen und getrocknet. Ausbeute: 23.54g (97% d.T.)

HRMS: M_{gef} =nicht gef., M_{ber} =487.0933g/mol

MS (70eV): m/z =248, 217, 216, 215, 199, 168, 141, 140, 139, 108

IR (KBr): 3434, 3371, 1626, 1594, 1502, 1478, 1448, 1432, 1298, 1281, 1235, 1144, 1105 cm^{-1}

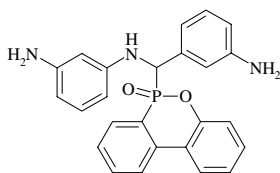
^1H -NMR (250MHz, d_3 -DMSO, 300K):

$\delta\text{H/ppm}$

5.84	dd	$J_{\text{HH}}=10.4\text{Hz}$; $J_{\text{PH}}=17.7\text{Hz}$	0.5	P-CH'
5.84	dd	$J_{\text{HH}}=10.0\text{Hz}$; $J_{\text{PH}}=18.5\text{Hz}$	0.5	P-CH''
7.00-8.49	m		17	

^{31}P -NMR (250MHz, d_6 -DMSO, 300K): δP =29.2, 30.5ppm

6.2.17 Darstellung von *N*-[(3-Aminophenyl)-(10-oxo-10*H*-9-oxa-10 λ^5 -phosphaphenanthren-10-yl)-methyl]-benzene-1,3-diamin (27)



$\text{C}_{25}\text{H}_{22}\text{N}_3\text{O}_2\text{P}$

$M=427.4\text{g/mol}$

glasartig, sandfarben

26 (12.2g, 25mmol) wird in 200ml EtOH suspendiert. Danach werden 1.2g Pd/C zugegeben. Die Reaktionsmischung wird unter starkem Rühren bei 45°C und 2bar H_2 gehalten bis kein Gasverbrauch mehr feststellbar ist. Pd/C und der ausgefallene Niederschlag werden abfiltriert und EtOH durch Vakuumdestillation entfernt. Ausbeute: 3.2g (30% d.T. Diastereomer I)

HRMS: M_{gef} =nicht gef., M_{ber} =427.1450g/mol

MS (70eV): m/z=216, 215, 212, 211, 210, 199, 169, 168, 139

IR (KBr): 3430, 1607, 1496, 1477, 1447, 1430, 1232, 1205, 1118cm⁻¹

¹H-NMR (250MHz, CDCl₃, 300K):

δ H/ppm					
3.55	bs			4	CH-C-CH-C-NH ₂ , NH-C-CH-C-NH ₂
4.69	dd	J _{HH} =7.7Hz; J _{PH} =16.3Hz		1	P-CH
5.02	dd	J _{HH} =8.1Hz; J _{PH} =9.2Hz		1	NH
5.86	s			1	NH-C-CH-C
5.97	d	J _{HH} =8.1Hz		1	NH-C-CH-CH \wedge NH-C-CH-CH-CH
6.04	d	J _{HH} =7.8Hz		1	NH-C-CH-CH \wedge NH-C-CH-CH-CH
6.36	d	J _{HH} =7.5Hz		1	CH-C-CH-CH \wedge CH-C-CH-CH-CH
6.46	d	J _{HH} =7.8Hz		1	CH-C-CH-CH \wedge CH-C-CH-CH-CH
6.55	s			1	P-CH-C-CH-C
6.79-6.90	m			2	NH-C-CH-CH, CH-C-CH-CH
7.16	d	J _{HH} =7.9Hz		1	O-C-CH
7.21-7.39	m			3	O-C-CH-CH, P-C-CH-CH, O-C-C-CH-CH
7.41	dd	J _{HH} =7.1Hz; J _{PH} =12.5Hz		1	P-C-CH
7.62	dd	J _{HH} =7.7, 7.7Hz		1	P-C-C-CH-CCH
7.86-7.97	m			2	P-C-C-CH, O-C-C-CH

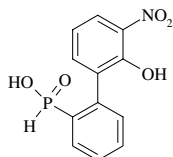
^{13}C -NMR (250MHz, CDCl_3 , 300K):

$\delta\text{C/ppm}$

56.9	$J_{\text{CP}}=98.5\text{Hz}$	P-CH
100.7		NH-C- <u>CH</u> -C
104.7		NH-C- <u>CH</u> -CH \wedge NH-C-CH-C- <u>CH</u>
105.8		NH-C- <u>CH</u> -CH \wedge NH-C-CH-C- <u>CH</u>
114.1	$J_{\text{CP}}=5.0\text{Hz}$	P-CH-C- <u>CH</u> -C
114.6	$J_{\text{CP}}=3.4\text{Hz}$	P-CH-C-CH-C- <u>CH</u>
118.0	$J_{\text{CP}}=5.4\text{Hz}$	P-CH-C- <u>CH</u> -CH
120.5	$J_{\text{CP}}=6.3\text{Hz}$	O-C- <u>CH</u>
121.7	$J_{\text{CP}}=120.8\text{Hz}$	P-C
121.9	$J_{\text{CP}}=10.6\text{Hz}$	O-C- <u>C</u>
123.2	$J_{\text{CP}}=10.2\text{Hz}$	P-C-C- <u>CH</u>
124.6		O-C-C-CH- <u>CH</u>
124.9		O-C-C- <u>CH</u>
127.8	$J_{\text{CP}}=12.8\text{Hz}$	P-C-CH- <u>CH</u>
129.0	$J_{\text{CP}}=2.9\text{Hz}$	P-CH-C-CH- <u>CH</u>
129.7		NH-C-CH-CH
130.6		O-C-CH- <u>CH</u>
131.6	$J_{\text{CP}}=8.6\text{Hz}$	P-C- <u>CH</u>
133.5	$J_{\text{CP}}=2.3\text{Hz}$	P-C-C-CH- <u>CH</u>
135.6		P-CH- <u>C</u>
136.0	$J_{\text{CP}}=6.9\text{Hz}$	P-C- <u>C</u>
146.6	$J_{\text{CP}}=2.8\text{Hz}$	P-CH-C-CH- <u>C</u>
147.3		NH-C-CH- <u>C</u>
147.4	$J_{\text{CP}}=11.6\text{Hz}$	NH- <u>C</u>
149.1	$J_{\text{CP}}=8.3\text{Hz}$	O-C

^{31}P -NMR (250MHz, CDCl_3 , 300K): $\delta\text{P}=34.5\text{ppm}$

6.2.18 Darstellung von (2'-Hydroxy-3'-nitrobiphenyl-2-yl)-phosphinsäure (28)



$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{NO}_5\text{P}$
 $M=279.2\text{g/mol}$
 amorph, orange

DOPO (21.6g, 0.1mol) werden in 38ml Eisessig und 20ml H₂O bei 90°C 30min gerührt. Die entstandene Lösung wird über 30min zu einer eisgekühlten Lösung von 38ml Eisessig, 41ml H₂O und 54g 65%iger HNO₃, 1h bei 0°C gerührt und anschließend auf 200g Eis gegossen. Die wässrige Phase wird mit zweimal je 200ml CHCl₃ extrahiert, die vereinten org. Phasen werden mit zweimal je 100ml H₂O und 50ml NaCl_{sat} gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Ausbeute: 10.3g (≈85% Reinheit, ≈31% d.T.)

HRMS: M_{gef}=nicht gef., M_{ber}=279.0297/mol

MS (70eV): m/z=261, 215, 214, 139, 133

IR (KBr): 1607, 1535, 1478, 1447, 1345, 1307, 1248, 1161cm⁻¹

¹H-NMR (250MHz, d₆-DMSO, 300K):

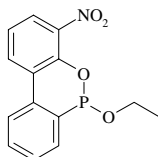
$\delta\text{H/ppm}$				
7.10	dd	J _{HH} =7.8, 7.8Hz	1	N-C-CH-CH
7.28	d	J _{PH} =558.2Hz	1	PH
7.33	dd	J _{HH} =7.3Hz; J _{PH} =3.9Hz	1	P-C-C-CH
7.51-7.70	m		3	O-C-C-CH, P-C-CH-CH, P-C-C-CH-CH
7.90	dd	J _{HH} =7.4Hz; J _{PH} =13.3Hz	1	P-C-CH
8.06	dd	J _{HH} =8.4, 1.6Hz	1	N-C-CH
11.12	bs		2	C-OH, P-OH

¹³C-NMR (250MHz, d₆-DMSO, 300K):

$\delta\text{C/ppm}$		
119.7		N-C-CH-CH
125.2		N-C-CH
128.2	J _{CP} =12.1Hz	P-C-CH-CH
131.2	J _{CP} =9.8Hz	P-C-CH
131.4	J _{CP} =10.6Hz	P-C-C-CH
131.6	J _{CP} =5.2Hz	O-C-C
132.2	J _{CP} =2.3Hz	P-C-C-CH-CH
133.0	J _{CP} =127.6Hz	P-C
136.1		N-C
138.3		O-C-C-CH
139.2	J _{CP} =11.0Hz	P-C-C
150.7		O-C

³¹P-NMR (250MHz, d₆-DMSO, 300K): $\delta\text{P}=16.3\text{ppm}$

6.2.19 Darstellung von 10-Ethoxy-8-nitro-10*H*-9-oxa-10-phosphaphenanthren (29)



$C_{14}H_{12}NO_4P$
 $M=289.2\text{g/mol}$
 harzig, orange

28 (85%ig, 1.64g, 5mmol), Triethylorthoformiat (4.2ml, 25mmol) und PT-SA (10mg, 50 μ mol) werden bei 60°C 48h in 20ml EtOH gerührt. Die Lösung wird durch Vakuumdestillation bei 60°C eingengt. Das Lösungsmittel kann zerstörungsfrei nicht vollständig entfernt werden.

HRMS: $M_{\text{gef}}=289.0520$, $M_{\text{ber}}=289.0504/\text{mol}$

MS (70eV): $m/z=289, 261, 244, 231, 215, 214, 203, 169, 139$

$^1\text{H-NMR}$ (250MHz, $d\text{-CDCl}_3$, 300K):

$\delta\text{H/ppm}$

1.13	t	$J_{\text{HH}}=7.0\text{Hz}$	3	CH_3
3.82-3.97	m		2	CH_2
7.15	dd	$J_{\text{HH}}=8.1, 8.1\text{Hz}$	1	N-C-CH-CH
7.42	dd	$J_{\text{HH}}=7.3, 7.3\text{Hz}$	1	P-C-CH-CH
7.54	dd	$J_{\text{HH}}=7.7, 7.7\text{Hz}$	1	P-C-C-CH-CH
7.61	dd	$J_{\text{HH}}=7.4\text{Hz}; J_{\text{PH}}=11.6\text{Hz}$	1	P-C-CH
7.69	dd	$J_{\text{HH}}=8.0, 1.5\text{Hz}$	1	N-C-CH
7.86	d	$J_{\text{HH}}=7.9\text{Hz}$	1	P-C-C-CH
8.04	dd	$J_{\text{HH}}=8.0, 1.5\text{Hz}$	1	O-C-C-CH

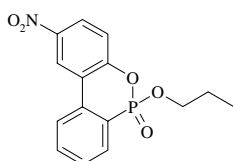
$^{13}\text{C-NMR}$ (250MHz, $d_6\text{-DMSO}$, 300K):

$\delta\text{C/ppm}$

16.7	$J_{\text{CP}}=5.9\text{Hz}$	CH_3
65.4	$J_{\text{CP}}=15.7\text{Hz}$	CH_2
122.3		N-C-CH-CH
123.9	$J_{\text{CP}}=1.0\text{Hz}$	P-C-C-CH
124.2		N-C-CH
128.6	$J_{\text{CP}}=13.3\text{Hz}$	P-C-CH-CH
128.8		O-C-C-CH
131.2	$J_{\text{CP}}=48.1\text{Hz}$	P-C-CH
132.0		P-C-C-CH-CH
nicht gef.		C_{quart}

^{31}P -NMR (250MHz, d_6 -DMSO, 300K): $\delta\text{P}=131.7\text{ppm}$

6.2.20 Darstellung von 6-Nitro-10-propoxy-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-oxid (34)



$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{NO}_5\text{P}$
 $M=319.2\text{g/mol}$
 kristallin, gelblich

Zu einer eisgekühlten Lösung von 10-Propoxy-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-oxid (**33**) (4.11g, 15mmol) in Acetanhydrid (14.2ml, 150mmol) wird über 10min $\text{HNO}_{3,\text{f}}_{\text{um}}$ (3.15ml, 75mmol) zugetropft. Die Lösung wird 3h bei 45°C gerührt und anschließend unter starkem Rühren auf 100ml H_2O gegossen. Das entstehende Harz wird von der wässrigen Phase durch Dekantieren abgetrennt und mit frischem Wasser solange gewaschen bis es erstarrt ist. Rekristallisation aus Ethanol. Ausbeute: 1.76g (37% d.T.)

Smp: 136°C

HRMS: $M_{\text{gef}}=319.0585\text{g/mol}$, $M_{\text{ber}}=319.0610\text{g/mol}$

MS (70eV): $m/z=319, 278, 277$

IR (KBr): 1622, 1597, 1585, 1524, 1480, 1349, 1283, 1266, 1238, 1125cm^{-1}

^1H -NMR (250MHz, CDCl_3 , 300K):

$\delta\text{H/ppm}$

0.80	t	$J_{\text{HH}}=7.4\text{Hz}$	3	$-\text{CH}_3$
1.62	tq	$J_{\text{HH}}=7.4, 6.6\text{Hz}$	2	CH_2-CH_3
4.12	td	$J_{\text{HH}}=6.6\text{Hz}; J_{\text{PH}}=8.5\text{Hz}$	2	$\text{O}-\text{CH}_2$
7.34	d	$J_{\text{HH}}=9.0\text{Hz}$	1	$\text{O}-\text{C}-\text{CH}$
7.59	ddd	$J_{\text{HH}}=7.5, 7.5\text{Hz}; J_{\text{PH}}=3.6\text{Hz}$	1	$\text{P}-\text{C}-\text{CH}-\text{CH}$
7.77	dd	$J_{\text{HH}}=7.5, 7.8\text{Hz}$	1	$\text{P}-\text{C}-\text{C}-\text{CH}-\text{CH}$
7.96	dd	$J_{\text{HH}}=7.5\text{Hz}; J_{\text{PH}}=14.7\text{Hz}$	1	$\text{P}-\text{C}-\text{CH}$
8.02	dd	$J_{\text{HH}}=7.8\text{Hz}; J_{\text{PH}}=7.3\text{Hz}$	1	$\text{P}-\text{C}-\text{C}-\text{CH}$
8.21	dd	$J_{\text{HH}}=9.0, 2.7\text{Hz}$	1	$\text{O}-\text{C}-\text{CH}-\text{CH}$
8.81	d	$J_{\text{HH}}=2.7\text{Hz}$	1	$\text{O}-\text{C}-\text{C}-\text{CH}$

^{13}C -NMR (250MHz, CDCl_3 , 300K):

$\delta\text{C/ppm}$

9.7		CH_3
23.5	$J_{\text{CP}}=5.9\text{Hz}$	$\text{CH}_2\text{-CH}_3$
68.9	$J_{\text{CP}}=6.9\text{Hz}$	O-CH_2
121.0		O-C-C-CH
121.1	$J_{\text{CP}}=6.7\text{Hz}$	O-C-CH
122.2	$J_{\text{CP}}=182.3\text{Hz}$	P-C
123.3	$J_{\text{CP}}=12.2\text{Hz}$	O-C-C
124.3	$J_{\text{CP}}=12.0\text{Hz}$	P-C-C-CH
125.1		O-C-CH-CH
129.6	$J_{\text{CP}}=15.3\text{Hz}$	P-C-CH-CH
130.2	$J_{\text{CP}}=9.0\text{Hz}$	P-C-CH
133.8	$J_{\text{CP}}=2.4\text{Hz}$	P-C-C-CH-CH
134.7	$J_{\text{CP}}=6.9\text{Hz}$	P-C-C
144.3		N-C
154.1	$J_{\text{CP}}=7.6\text{Hz}$	O-C

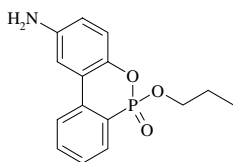
^{31}P -NMR (250MHz, CDCl_3 , 300K): $\delta\text{P}=9.8\text{ppm}$

RSA: T=200(2)K, Kristallsystem=orthorhombisch, Raumgruppe=P2(1)2-(1)2(1) (No. 19), a=6.8662(5)Å, $\alpha=90^\circ$, b=12.7074(9)Å, $\beta=90^\circ$, c=16.4800(12)Å, $\gamma=90^\circ$, Volumen=1437.91(18)Å³, Z=4, $D_{\text{ber}}=1.475\text{g/cm}^3$, $\mu(\text{Mo K}\alpha)=0.215\text{mm}^{-1}$, F(000)=664, Kristallgröße=0.4x0.15x0.15mm³, θ -Bereich=2.02°-28.30°, hkl-Bereich=-9/9; -16/16; -21/21, gesammelte Reflexionen=17299, unabhängige Reflektionen(R_{int})=3531(0.0518), beobachtete Reflexionen($I>2\sigma$)=2557, verfeinerte Parameter=203, $(\Delta\rho)_{\text{max,min}}=0.616, -0.328\text{e/Å}^3$, $R1[I>2\sigma(I)]=0.0480$, wR2=0.1214

Relative Atomkoordinaten im Kristallgitter ($10^4/\text{\AA}$):

	x	y	z
P	9830(1)	4985(1)	845(1)
P-O-C	8735(3)	4937(2)	-17(1)
P=O	9157(4)	4150(2)	1382(1)
P-O-CH ₂	12049(3)	4968(2)	613(1)
N=O ₁	9613(4)	7826(2)	-3046(1)
N=O ₂	9310(4)	9017(2)	-2130(1)
N	9368(4)	8095(2)	-2347(2)
O-C	8907(4)	5753(2)	-571(2)
O-C-CH	8841(4)	5480(2)	-1378(2)
O-C-CH-CH	8975(4)	6241(2)	-1974(2)
N-C	9147(4)	7263(2)	-1724(2)
O-C-C-CH	9203(4)	7565(2)	-922(2)
O-C-C	9089(4)	6804(2)	-309(2)
P-C-C	9138(4)	7090(2)	562(2)
P-C-C-CH	8929(4)	8127(2)	832(2)
P-C-C-CH-CH	9003(5)	8367(2)	1647(2)
P-C-CH-CH	9247(4)	7580(2)	2221(2)
P-C-CH	9428(4)	6544(2)	1980(2)
P-C	9406(4)	6294(2)	1151(2)
O-CH ₂	13383(6)	4104(3)	811(2)
O-CH ₂ -CH ₂	13368(8)	3293(4)	185(3)
CH ₃	13994(7)	3673(3)	-649(2)

6.2.21 Darstellung von 10-Oxo-10-propoxy-10*H*-9-oxa-10 λ^5 -phosphaphenanthren-6-ylamin (35)



C₁₅H₁₆NO₃P
M=289.3g/mol
harzig, braun

34 (319mg, 1mmol) werden in 5ml EtOH gelöst. Danach werden 100mg Pd/C zugegeben. Die Reaktionsmischung wird unter starkem Rühren 24h bei RT und 1bar H₂ gehalten. Pd/C wird abfiltriert und EtOH durch Vakuumdestillation entfernt. Ausbeute: 276mg (95% d.T.)

HRMS: $M_{\text{gef}}=289.0873$, $M_{\text{ber}}=289.0868$

MS (70eV): $m/z=289, 247, 232$

IR (KBr): 1629, 1596, 1496, 1485, 1441, 1259, 1199, 1154, 1055cm^{-1}

^1H -NMR (250MHz, CDCl_3 , 300K):

$\delta\text{H/ppm}$

0.77	t	$J_{\text{HH}}=7.4\text{Hz}$	3	$-\text{CH}_3$
1.58	tq	$J_{\text{HH}}=7.4, 6.6\text{Hz}$	2	$\text{CH}_2\text{-CH}_3$
3.76	bs		2	NH
4.02	td	$J_{\text{HH}}=6.6\text{Hz}; J_{\text{PH}}=8.3\text{Hz}$	2	O-CH ₂
6.65	dd	$J_{\text{HH}}=8.6, 2.6\text{Hz}$	1	O-C-CH-CH
6.96	d	$J_{\text{HH}}=8.6\text{Hz}$	1	O-C-CH
7.14	d	$J_{\text{HH}}=2.6\text{Hz}$	1	O-C-C-CH
7.41	ddd	$J_{\text{HH}}=7.5, 7.5\text{Hz}; J_{\text{PH}}=3.6\text{Hz}$	1	P-C-CH-CH
7.58	dd	$J_{\text{HH}}=7.5, 7.7\text{Hz}$	1	P-C-C-CH-CH
7.78	dd	$J_{\text{HH}}=7.7\text{Hz}; J_{\text{PH}}=7.1\text{Hz}$	1	P-C-C-CH
7.96	dd	$J_{\text{HH}}=7.5\text{Hz}; J_{\text{PH}}=14.5\text{Hz}$	1	P-C-CH

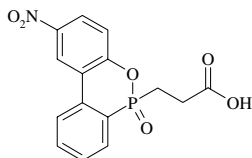
^{13}C -NMR (250MHz, CDCl_3 , 300K):

$\delta\text{C/ppm}$

9.7		CH_3
23.5	$J_{\text{CP}}=6.0\text{Hz}$	$\text{CH}_2\text{-CH}_3$
68.1	$J_{\text{CP}}=6.9\text{Hz}$	O-CH ₂
110.6		O-C-C-CH
117.4		O-C-CH-CH
120.5	$J_{\text{CP}}=6.6\text{Hz}$	O-C-CH
122.4	$J_{\text{CP}}=182.3\text{Hz}$	P-C
122.8	$J_{\text{CP}}=11.7\text{Hz}$	O-C-C
123.8	$J_{\text{CP}}=11.9\text{Hz}$	P-C-C-CH
127.9	$J_{\text{CP}}=15.4\text{Hz}$	P-C-CH-CH
129.8	$J_{\text{CP}}=9.2\text{Hz}$	P-C-CH
133.1	$J_{\text{CP}}=2.5\text{Hz}$	P-C-C-CH-CH
137.0	$J_{\text{CP}}=7.0\text{Hz}$	P-C-C
142.3	$J_{\text{CP}}=7.9\text{Hz}$	O-C
143.3		N-C

^{31}P -NMR (250MHz, CDCl_3 , 300K): $\delta\text{P}=11.4\text{ppm}$

6.2.22 Darstellung von 3-(6-Nitro-10-oxo-10*H*-9-oxa-10 λ^5 -phosphaphenanthren-10-yl)-propansäure (40)



C₁₅H₁₂NO₆P
M=333.2g/mol
kristallin, gelblich

DOPO (86.5g, 0.4mol) wird bei 150°C vorgelegt und über 30min Acrylsäure (27.4ml, 0.4mol) zugetropft. Die Schmelze wird weitere 2h bei 180°C gerührt und anschließend in Acetanhydrid (378ml, 4mol) gelöst und auf 0°C abgekühlt. Zu dieser Lösung wird unter Eiskühlung über 30min HNO_{3,fum} getropft und anschließend 3h vorsichtig (!) bei 45°C gerührt. Die Reaktionsmischung wird auf 2l H₂O gegossen und über Nacht gerührt. Die wässrige Phase wird abdekantiert, mit etwas H₂O nachgespült, der Rückstand in kochendem DMF aufgenommen und dieses anschließend bis zur beginnenden Kristallisation abdestilliert. Das resultierende Öl wird in 300ml Hexan:Ethanol=1:1 aufgenommen und das Produkt bei -30°C ausgefroren und danach mit eiskaltem EtOH gewaschen. Ausbeute: 34.6g (26% d.T.)

Smp: 253°C (Zers.)

HRMS: M_{gef}=333.0387g/mol, M_{ber}=333.0402g/mol

MS (70eV): m/z=333, 278, 261, 260, 215, 214, 139

IR (KBr): 1712, 1595, 1584, 1560, 1515, 1485, 1432, 1356, 1294, 1267, 1236, 1224, 1188cm⁻¹

¹H-NMR (250MHz, d₆-DMSO, 300K):

δH/ppm				
2.39-2.61	m		4	O=C-CH ₂ , P-CH ₂
7.55	d	J _{HH} =9.0Hz	1	O-C-CH
7.73	ddd	J _{HH} =7.3, 7.4Hz; J _{PH} =2.8Hz	1	P-C-CH-CH
7.88	dd	J _{HH} =7.7, 7.7Hz	1	P-C-C-CH-CH
8.05	dd	J _{HH} =7.5Hz; J _{PH} =13.1Hz	1	P-C-CH
8.32	dd	J _{HH} =8.8, 2.4Hz	1	O-C-CH-CH
8.42	dd	J _{HH} =8.0Hz; J _{PH} =4.9Hz	1	P-C-C-CH
8.99	d	J _{HH} =2.7Hz	1	O-C-C-CH
12.37	bs		1	OH

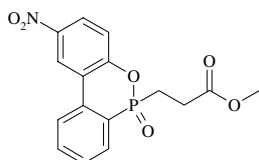
^{13}C -NMR (250MHz, d_6 -DMSO, 300K):

$\delta\text{C/ppm}$

23.3	$J_{\text{CP}}=98.6\text{Hz}$	P-CH ₂
26.3	$J_{\text{CP}}=3.6\text{Hz}$	O=C-CH ₂
121.4		O-C-C-CH
121.6	$J_{\text{CP}}=5.6\text{Hz}$	O-C-CH
122.5	$J_{\text{CP}}=10.6\text{Hz}$	O-C-C
123.9	$J_{\text{CP}}=118.3\text{Hz}$	P-C
125.1	$J_{\text{CP}}=8.7\text{Hz}$	P-C-C-CH
125.6		O-C-CH-CH
129.92	$J_{\text{CP}}=14.0\text{Hz}$	P-C-CH-CH
129.95	$J_{\text{CP}}=11.3\text{Hz}$	P-C-CH
132.6	$J_{\text{CP}}=5.5\text{Hz}$	P-C-C
133.8	$J_{\text{CP}}=2.1\text{Hz}$	P-C-C-CH-CH
144.2		N-C
152.9	$J_{\text{CP}}=8.5\text{Hz}$	O-C
172.4	$J_{\text{CP}}=15.6\text{Hz}$	O=C

^{31}P -NMR (250MHz, d_6 -DMSO, 300K): $\delta\text{P}=38.8\text{ppm}$

6.2.23 Darstellung von 3-(6-Nitro-10-oxo-10*H*-9-oxa-10 λ^5 -phosphaphenanthren-10-yl)-propansäuremethylester (41)



$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{NO}_6\text{P}$
 $M=347.3\text{g/mol}$
 kristallin, weiß

a) **40** (1.67g, 5mmol) wird in SOCl_2 (1.82ml, 25mmol) 2h unter Rückfluss und Feuchtigkeitsausschluss gerührt. Überschüssiges SOCl_2 wird mittels Vakuumdestillation entfernt und der Rückstand unter Argon in 20ml MeOH_{abs} aufgenommen. Über 15min wird TEA (0.84ml, 6mmol) bei RT zugetropft und anschließend 1h gerührt. Die Reaktionsmischung wird in 50ml CH_2Cl_2 aufgenommen, mit 2x je 50ml viertelkonzentrierter wässriger Na_2CO_3 , 2x je 25ml H_2O und 1x 25ml $\text{NaCl}_{\text{sat,aqu}}$ gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Umkristallisation aus EtOH. Ausbeute: 0.70g (40% d.T.)

b) **40** (1.67g, 5mmol) und TEA (0.84ml, 6mmol) werden in 10ml MeOH

gelöst und bei RT über 15min SOCl₂ (0.73ml, 10mmol) zugetropft. Die Reaktionsmischung wird über Nacht gerührt, der Niederschlag abfiltriert und mit eiskaltem MeOH gewaschen. Ausbeute: 0.88g (51%d.T.)

Smp: 137°C

HRMS: M_{gef}=347.0497g/mol, M_{ber}=347.0514g/mol

MS (70eV): m/z=347, 316, 261, 260, 215, 214, 139

IR (KBr): 1730, 1620, 1584, 1523, 1481, 1436, 1409, 1347, 1259, 1239, 1219, 1172cm⁻¹

¹H-NMR (250MHz, CDCl₃, 300K):

δ H/ppm			
2.45	m		2 P-CH ₂
2.62	m		2 O=C-CH ₂
3.58	s		3 CH ₃
7.31	d	J _{HH} =9.0Hz	1 O-C-CH
7.59	ddd	J _{HH} =7.4, 7.5Hz; J _{PH} =2.8Hz	1 P-C-CH-CH
7.76	dd	J _{HH} =7.7, 7.7Hz	1 P-C-C-CH-CH
7.88	dd	J _{HH} =7.0Hz; J _{PH} =13.0Hz	1 P-C-CH
8.04	dd	J _{HH} =7.9Hz; J _{PH} =5.0Hz	1 P-C-C-CH
8.19	dd	J _{HH} =8.9, 2.1Hz	1 O-C-CH-CH
8.80	d	J _{HH} =2.6Hz	1 O-C-C-CH

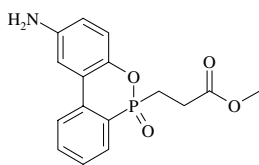
^{13}C -NMR (250MHz, CDCl_3 , 300K):

$\delta\text{C/ppm}$

24.1	$J_{\text{CP}}=99.9\text{Hz}$	P-CH ₂
26.1	$J_{\text{CP}}=3.3\text{Hz}$	O=C-CH ₂
52.0		CH ₃
120.9		O-C-C-CH
121.3	$J_{\text{CP}}=5.9\text{Hz}$	O-C-CH
122.6	$J_{\text{CP}}=11.0\text{Hz}$	O-C-C
123.4	$J_{\text{CP}}=120.3\text{Hz}$	P-C
124.2	$J_{\text{CP}}=9.3\text{Hz}$	P-C-C-CH
125.3		O-C-CH-CH
129.8	$J_{\text{CP}}=13.4\text{Hz}$	P-C-CH-CH
130.1	$J_{\text{CP}}=11.3\text{Hz}$	P-C-CH
133.3	$J_{\text{CP}}=5.8\text{Hz}$	P-C-C
133.9	$J_{\text{CP}}=2.3\text{Hz}$	P-C-C-CH-CH
144.3		N-C
153.1	$J_{\text{CP}}=8.5\text{Hz}$	O-C
171.5	$J_{\text{CP}}=16.5\text{Hz}$	O=C

^{31}P -NMR (250MHz, CDCl_3 , 300K): $\delta\text{P}=37.3\text{ppm}$

6.2.24 Darstellung von 3-(6-Amino-10-oxo-10*H*-9-oxa-10 λ^5 -phosphaphenanthren-10-yl)-propansäuremethylester (42)



$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{NO}_4\text{P}$
 $M=317.3\text{g/mol}$
 glasartig, braun

41 (347mg, 1mmol) werden in 10ml DMF gelöst. Danach werden 100mg Pd/C zugegeben. Die Reaktionsmischung wird unter starkem Rühren 24h bei RT und 1bar H_2 gehalten. Pd/C wird über Kieselgel abfiltriert und DMF durch Vakuumdestillation entfernt. Ausbeute: 262mg (83% d.T.)

HRMS: $M_{\text{gef}}=317.0777\text{g/mol}$, $M_{\text{ber}}=317.0817\text{g/mol}$

MS (70eV): $m/z=317, 258, 231, 230, 183$

IR (KBr): 1736, 1630, 1595, 1564, 1496, 1484, 1440, 1242, 1199 cm^{-1}

^1H -NMR (250MHz, CDCl_3 , 300K):

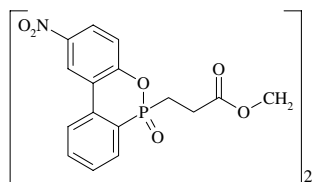
$\delta\text{H/ppm}$			
2.33	m	2	P-CH ₂
2.61	m	2	O=C-CH ₂
3.54	bs	2	NH ₂
3.61	s	3	CH ₃
6.69	dd	1	J _{HH} =8.6, 2.0Hz O-C-CH-CH
6.99	d	1	J _{HH} =8.6Hz O-C-CH
7.16	d	1	J _{HH} =2.5Hz O-C-C-CH
7.48	ddd	1	J _{HH} =7.5, 7.6Hz; J _{PH} =2.8Hz P-C-CH-CH
7.65	dd	1	J _{HH} =7.7, 7.7Hz P-C-C-CH-CH
7.78-7.90	m	2	P-C-CH, P-C-C-CH

^{13}C -NMR (250MHz, CDCl_3 , 300K):

$\delta\text{C/ppm}$		
23.1	J _{CP} =98.6Hz	P-CH ₂
26.0	J _{CP} =2.8Hz	O=C-CH ₂
51.7		CH ₃
110.4		O-C-C-CH
117.4		O-C-CH-CH
120.3	J _{CP} =6.0Hz	O-C-CH
122.0	J _{CP} =10.8Hz	O-C-C
123.4	J _{CP} =121.8Hz	P-C
123.6	J _{CP} =9.5Hz	P-C-C-CH
127.9	J _{CP} =13.3Hz	P-C-CH-CH
129.4	J _{CP} =10.9Hz	P-C-CH
133.0	J _{CP} =2.3Hz	P-C-C-CH-CH
135.5	J _{CP} =6.1Hz	P-C-C
140.7	J _{CP} =8.0Hz	O-C
143.3		N-C

^{31}P -NMR (250MHz, CDCl_3 , 300K): δP =37.3ppm

6.2.25 Darstellung von 43



$C_{32}H_{26}N_2O_12P_2$

$M=692.5\text{g/mol}$

amorph, gelb

40 (1.67g, 5mmol) wird in SOCl_2 (1.82ml, 25mmol) 2h unter Rückfluss und Feuchtigkeitsausschluss gerührt. Überschüssiges SOCl_2 wird mittels Vakuumdestillation entfernt und der Rückstand unter Argon in 5ml THF_{abs} aufgenommen. Über 15min werden Glykol (120mg, 2mmol) und TEA (510mg, 5mmol), gelöst in 5ml THF_{abs} , bei 0°C zugetropft und die Reaktionsmischung anschließend 1h bei RT gerührt. TEA Hydrochlorid wird abfiltriert, die Reaktionsmischung wird in 20ml zehntelkonzentrierte wässrige Na_2CO_3 gegossen und mit zweimal je 10ml CH_2Cl_2 extrahiert. Die vereinten org. Phasen werden mit zweimal je 10ml H_2O und 1x 5ml $\text{NaCl}_{\text{sat,aqu}}$ gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Ausbeute: 540mg (31% d.T. bezogen auf **40**)

HRMS: M_{gef} =nicht gef., M_{ber} =692.0961g/mol

MS (70eV): m/z =361, 316, 278, 261, 260, 215, 214, 139

IR (KBr): 1738, 1621, 1595, 1584, 1527, 1497, 1481, 1439, 1347, 1300, 1234cm^{-1}

^1H -NMR (250MHz, CDCl_3 , 300K):

$\delta\text{H/ppm}$				
2.30-2.58	m		4	P-CH ₂
2.60-2.81	m		4	O=C-CH ₂
4.25	s		4	O-CH ₂
7.35	d	$J_{\text{HH}}=8.8\text{Hz}$	2	O-C-CH
7.64	ddd	$J_{\text{HH}}=7.4, 7.4\text{Hz}; J_{\text{PH}}=3.1\text{Hz}$	2	P-C-CH-CH
7.81	dd	$J_{\text{HH}}=7.6, 7.6\text{Hz}$	2	P-C-C-CH-CH
7.93	dd	$J_{\text{HH}}=7.9\text{Hz}; J_{\text{PH}}=13.0\text{Hz}$	2	P-C-CH
8.08	dd	$J_{\text{HH}}=7.6\text{Hz}; J_{\text{PH}}=4.9\text{Hz}$	2	P-C-C-CH
8.25	d	$J_{\text{HH}}=8.9\text{Hz}$	2	O-C-CH-CH
8.86	s		2	O-C-C-CH

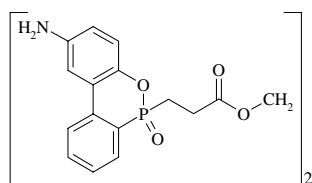
^{13}C -NMR (250MHz, CDCl_3 , 300K):

$\delta\text{C/ppm}$

24.1	$J_{\text{CP}}=100.1\text{Hz}$	P-CH ₂
26.3	$J_{\text{CP}}=3.2\text{Hz}$	O=C-CH ₂
62.6		O-CH ₂
121.1		O-C-C-CH
121.5	$J_{\text{CP}}=5.9\text{Hz}$	O-C-CH
122.7	$J_{\text{CP}}=11.0\text{Hz}$	O-C-C
123.4	$J_{\text{CP}}=120.3\text{Hz}$	P-C
124.4	$J_{\text{CP}}=9.5\text{Hz}$	P-C-C-CH
125.5		O-C-CH-CH
130.0	$J_{\text{CP}}=13.5\text{Hz}$	P-C-CH-CH
130.3	$J_{\text{CP}}=11.6\text{Hz}$	P-C-CH
133.4	$J_{\text{CP}}=5.8\text{Hz}$	P-C-C
134.1	$J_{\text{CP}}=2.1\text{Hz}$	P-C-C-CH-CH
144.5		N-C
153.1	$J_{\text{CP}}=8.4\text{Hz}$	O-C
171.1	$J_{\text{CP}}=16.5\text{Hz}$	O=C

^{31}P -NMR (250MHz, CDCl_3 , 300K): $\delta\text{P}=37.4\text{ppm}$

6.2.26 Darstellung von 44



$\text{C}_{32}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_8\text{P}_2$
 $M=632.5\text{g/mol}$
 amorph, braun

43 (173mg, 0.25mmol) werden in 5ml DMF gelöst. Danach werden 100mg Pd/C zugegeben. Die Reaktionsmischung wird unter starkem Rühren 24h bei RT und 1bar H_2 gehalten. Pd/C wird über Kieselgel abfiltriert und DMF weitestmöglich durch Vakuumdestillation entfernt. Ausbeute: 103mg (65% d.T.)

HRMS: M_{gef} =nicht gef., $M_{\text{ber}}=632.1477\text{g/mol}$

MS (70eV): $m/z=347, 303, 231, 230, 183$

IR (KBr): 1736, 1662, 1594, 1563, 1495, 1483, 1440, 1236, 1199 cm^{-1}

^1H -NMR (250MHz, CDCl_3 , 300K):

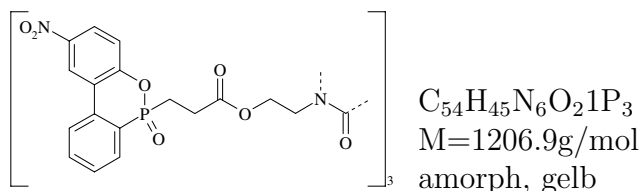
$\delta\text{H/ppm}$				
2.11-2.40	m		4	P-CH ₂
2.40-2.71	m		4	O=C-CH ₂
3.96	bs		4	NH ₂
4.11	s		4	O-CH ₂
6.61	d	$J_{\text{HH}}=7.5\text{Hz}$	2	O-C-CH-CH
6.91	d	$J_{\text{HH}}=8.6\text{Hz}$	2	O-C-CH
7.09	s		2	O-C-C-CH
7.41	dd	$J_{\text{HH}}=6.4, 6.4\text{Hz}$	2	P-C-CH-CH
7.57	dd	$J_{\text{HH}}=7.5, 7.5\text{Hz}$	2	P-C-C-CH-CH
7.68-7.88	m		4	P-C-CH, P-C-C-CH

^{13}C -NMR (250MHz, CDCl_3 , 300K):

$\delta\text{C/ppm}$		
23.3	$J_{\text{CP}}=98.6\text{Hz}$	P-CH ₂
26.3	$J_{\text{CP}}=2.8\text{Hz}$	O=C-CH ₂
62.4		O-CH ₂
110.5		O-C-C-CH
117.6		O-C-CH-CH
120.7	$J_{\text{CP}}=6.1\text{Hz}$	O-C-CH
122.3	$J_{\text{CP}}=10.8\text{Hz}$	O-C-C
123.8	$J_{\text{CP}}=9.6\text{Hz}$	P-C-C-CH
123.9	$J_{\text{CP}}=121.9\text{Hz}$	P-C
128.2	$J_{\text{CP}}=13.3\text{Hz}$	P-C-CH-CH
129.8	$J_{\text{CP}}=10.8\text{Hz}$	P-C-CH
133.2	$J_{\text{CP}}=2.0\text{Hz}$	P-C-C-CH-CH
135.9	$J_{\text{CP}}=6.2\text{Hz}$	P-C-C
141.1	$J_{\text{CP}}=8.1\text{Hz}$	O-C
143.6		N-C

^{31}P -NMR (250MHz, CDCl_3 , 300K): $\delta\text{P}=37.7\text{ppm}$

6.2.27 Darstellung von 45



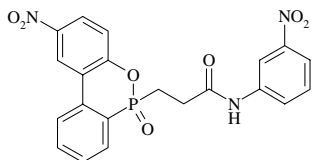
40 (1.67g, 5mmol) wird in SOCl_2 (1.82ml, 25mmol) 2h unter Rückfluss und Feuchtigkeitsausschluss gerührt. Überschüssiges SOCl_2 wird mittels Vakuumdestillation entfernt und der Rückstand unter Argon in 5ml THF_{abs} aufgenommen. Über 15min werden 1,3,5-Tris-(2-hydroxyethyl)-cyanursäure (261mg, 1mmol) und TEA (510mg, 5mmol), suspendiert in 5ml THF_{abs} , bei 0°C zugetropft und die Reaktionsmischung anschließend 6h bei RT gerührt. TEA Hydrochlorid wird abfiltriert, die Reaktionsmischung wird in 20ml zehntelkonzentrierte wässrige Na_2CO_3 gegossen und mit zweimal je 10ml CH_2Cl_2 extrahiert. Die vereinten org. Phasen werden mit zweimal je 10ml H_2O und 1x 5ml $\text{NaCl}_{\text{sat,aqu}}$ gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Ausbeute: 0.55g (27% d.T. bezogen auf **40**)

^1H -NMR (250MHz, CDCl_3 , 300K):

$\delta\text{H/ppm}$			
2.24-2.55	m	6	P- CH_2
2.51-2.77	m	6	O=C- CH_2
4.00-4.15	m	6	O- $\text{CH}_2 \wedge$ N- CH_2
4.19-4.32	m	6	O- $\text{CH}_2 \wedge$ N- CH_2
7.36	d	3	O-C-CH
7.63	ddd	3	P-C-CH-CH
7.81	dd	3	P-C-C-CH-CH
7.94	dd	3	P-C-CH
8.08	dd	3	P-C-C-CH
8.24	dd	3	O-C-CH-CH
8.86	d	3	O-C-C-CH

^{31}P -NMR (250MHz, CDCl_3 , 300K): $\delta\text{P}=37.5\text{ppm}$

6.2.28 Darstellung von 3-(6-Nitro-10-oxo-10*H*-9-oxa-10 λ^5 -phosphaphenanthren-10-yl)-*N*-(3-nitrophenyl)-propansäureamid (46)



C₂₁H₁₆N₃O₇P
M=453.3g/mol
kristallin, gelblich

40 (11.0g, 33mol) wird in SOCl₂ (12.0ml, 0.165mol) 2h unter Rückfluss und Feuchtigkeitsausschluss gerührt. Überschüssiges SOCl₂ wird mittels Vakuumdestillation entfernt und der Rückstand unter Argon in 50ml 80°C heißem THF_{abs} gelöst. Unter Eiskühlung werden zu dieser Lösung über 30min 3-Nitroanilin (4.83g, 35mmol) und TEA (4.88ml, 35mmol), gelöst in 20ml THF_{abs}, getropft und diese 1h bei RT gerührt. Der gebildete Niederschlag wird abfiltriert, mit 20ml THF und 20ml H₂O gewaschen, 2h in 100ml kochender Essigsäure gerührt und anschließend wiederum abfiltriert. Ausbeute: 10.47g (70% d.T.)

Smp: 260°C (Zers.)

HRMS: M_{gef}=453.0811g/mol, M_{ber}=453.0726g/mol

MS (70eV): m/z=453, 316, 261, 260, 215, 214, 139

IR (KBr): 1690, 1596, 1553, 1524, 1480, 1437, 1350, 1225cm⁻¹

¹H-NMR (250MHz, d₆-DMSO, 300K):

δH/ppm

2.53-2.75	m		4	P-CH ₂ , O=C-CH ₂
7.49	d	J _{HH} =9.0Hz	1	O-C-CH
7.55	dd	J _{HH} =8.3, 8.3Hz	1	NH-C-CH-CH
7.72	ddd	J _{HH} =7.5, 7.5Hz; J _{PH} =2.7Hz	1	P-C-CH-CH
7.77	dd	J _{HH} =8.8, 1.9Hz	1	NH-C-CH-CH
7.86	dd	J _{HH} =7.5, 7.5Hz	1	P-C-C-CH-CH
7.87	dd	J _{HH} =7.7, 2.0Hz	1	NH-C-CH-C-CH
8.06	dd	J _{HH} =7.4Hz; J _{PH} =13.0Hz	1	P-C-CH
8.25	dd	J _{HH} =9.0, 2.2Hz	1	O-C-CH-CH
8.40	dd	J _{HH} =8.0Hz; J _{PH} =4.9Hz	1	P-C-C-CH
8.50	dd	J _{HH} =2.0, 2.0Hz	1	NH-C-CH-C
8.96	d	J _{HH} =2.6Hz	1	O-C-C-CH
10.40	s		1	NH

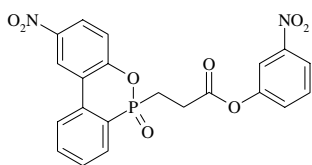
^{13}C -NMR (250MHz, d_6 -DMSO, 300K):

$\delta\text{C/ppm}$

23.3	$J_{\text{CP}}=98.6\text{Hz}$	P-CH ₂
28.6	$J_{\text{CP}}=3.1\text{Hz}$	O=C-CH ₂
112.9		NH-C-CH-C
117.6		NH-C-CH-C-CH
121.4		O-C-C-CH
121.5	$J_{\text{CP}}=5.6\text{Hz}$	O-C-CH
122.4	$J_{\text{CP}}=10.7\text{Hz}$	O-C-C
123.8	$J_{\text{CP}}=117.8\text{Hz}$	P-C
124.8		NH-C-CH-CH
125.1	$J_{\text{CP}}=8.7\text{Hz}$	P-C-C-CH
125.6		O-C-CH-CH
129.9	$J_{\text{CP}}=13.6\text{Hz}$	P-C-CH-CH
130.0	$J_{\text{CP}}=12.0\text{Hz}$	P-C-CH
130.1		NH-C-CH-CH
132.7	$J_{\text{CP}}=5.3\text{Hz}$	P-C-C
133.8	$J_{\text{CP}}=2.1\text{Hz}$	P-C-C-CH-CH
139.9		NH-C
144.1		O-C-C-CH-C
147.8		NH-C-CH-C
152.9	$J_{\text{CP}}=8.5\text{Hz}$	O-C
169.4	$J_{\text{CP}}=14.3\text{Hz}$	O=C

^{31}P -NMR (250MHz, d_6 -DMSO, 300K): $\delta\text{P}=39.1\text{ppm}$

6.2.29 Darstellung von (6-Nitro-10-oxo-10*H*-9-oxa-10 λ^5 -phosphaphenanthren-10-yl)-propansäure-3-nitrophenylester (47)



$\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{O}_8\text{P}$
 $M=454.3\text{g/mol}$
 kristallin, gelblich

40 (11.0g, 33mol) wird in SOCl_2 (12.0ml, 0.165mol) 2h unter Rückfluss und Feuchtigkeitsausschluss gerührt. Überschüssiges SOCl_2 wird mittels Vakuumdestillation entfernt und der Rückstand unter Argon in 50ml 80°C heißem THF_{abs} gelöst. Unter Eiskühlung werden zu dieser Lösung über 30min 3-

Nitrophenol (4.87g, 35mmol) und TEA (4.88ml, 35mmol), gelöst in 20ml THF_{abs}, getropft und diese 1h bei RT gerührt. Der gebildete Niederschlag wird abfiltriert, mit 20ml THF und 20ml H₂O gewaschen, 2h in 100ml kochender Essigsäure gerührt und anschließend wiederum abfiltriert. Ausbeute: 7.12g (47% d.T.)

Smp: 197°C

HRMS: M_{gef}=nicht gef., M_{ber}=453.0726g/mol

MS (70eV): m/z=316, 260, 244, 214, 139

IR (KBr): 1765, 1620, 1593, 1584, 1535, 1518, 1478, 1419, 1353, 1346, 1281, 1246, 1221, 1209cm⁻¹

¹H-NMR (250MHz, d₆-DMSO, 300K):

δH/ppm

2.73	m		2	P-CH ₂
2.91	m		2	O=C-CH ₂
7.58	d	J _{HH} =9.3Hz	1	P-O-C-CH
7.59	d	J _{HH} =8.2Hz	1	O-C-CH-C-CH
7.72	dd	J _{HH} =8.1, 8.1Hz	1	O=C-O-C-CH-CH
7.75	ddd	J _{HH} =7.7, 7.7Hz; J _{PH} =3.0Hz	1	P-C-CH-CH
7.90	dd	J _{HH} =7.6, 7.6Hz	1	P-C-C-CH-CH
8.02	s		1	O-C-CH-C
8.10	dd	J _{HH} =8.1Hz; J _{PH} =14.8Hz	1	P-C-CH
8.13	d	J _{HH} =8.0Hz	1	O=C-O-C-CH-CH
8.32	dd	J _{HH} =8.9, 1.9Hz	1	P-O-C-CH-CH
8.45	dd	J _{HH} =7.6Hz; J _{PH} =4.9Hz	1	P-C-C-CH
9.00	d	J _{HH} =2.3Hz	1	O-C-C-CH

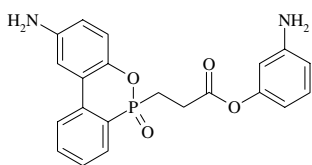
^{13}C -NMR (250MHz, d_6 -DMSO, 300K):

$\delta\text{C/ppm}$

23.2	$J_{\text{CP}}=98.6\text{Hz}$	P-CH ₂
26.6	$J_{\text{CP}}=3.2\text{Hz}$	O=C-CH ₂
117.2		O-C-CH-C
120.8		O=C-O-C-CH-CH
121.4		O-C-C-CH
121.6	$J_{\text{CP}}=5.8\text{Hz}$	P-O-C-CH
122.5	$J_{\text{CP}}=10.9\text{Hz}$	O-C-C
123.6	$J_{\text{CP}}=119.2\text{Hz}$	P-C
125.2	$J_{\text{CP}}=9.1\text{Hz}$	P-C-C-CH
125.7		P-O-C-CH-CH
128.6		O-C-CH-C-CH
130.0	$J_{\text{CP}}=13.6\text{Hz}$	P-C-CH-CH
130.1	$J_{\text{CP}}=11.8\text{Hz}$	P-C-CH
130.8		O=C-O-C-CH-CH
132.7	$J_{\text{CP}}=5.4\text{Hz}$	P-C-C
134.0	$J_{\text{CP}}=2.0\text{Hz}$	P-C-C-CH-CH
144.2		O-C-C-CH-C
148.1		O-C-CH-C
150.5		O=C-O-C
152.8	$J_{\text{CP}}=8.4\text{Hz}$	P-O-C
169.8	$J_{\text{CP}}=16.6\text{Hz}$	O=C

^{31}P -NMR (250MHz, d_6 -DMSO, 300K): $\delta\text{P}=38.0\text{ppm}$

6.2.30 Darstellung von (6-Amino-10-oxo-10*H*-9-oxa-10 λ^5 -phosphaphenanthren-10-yl)-propansäure-3-aminophenylester (48)



$\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{O}_4\text{P}$
 $M=394.4\text{g/mol}$
 harzig, rot

47 (4.54g, 10mmol) wird in 70ml DMAA gelöst. Danach werden 0.5g Pd/C zugegeben. Die Reaktionsmischung wird unter starkem Rühren bei 35°C und 3bar H₂ gehalten bis kein Gasverbrauch mehr feststellbar ist. Pd/C wird über Kieselgel abfiltriert und DMAA durch Vakuumdestillation weitestmöglich

entfernt. DMAA konnte nicht vollständig entfernt werden. Ausbeute: 3.59g (91% d.T.)

HRMS: $M_{\text{gef}}=394.1103\text{g/mol}$, $M_{\text{ber}}=394.1082\text{g/mol}$

MS (70eV): $m/z=394$, 287, 286, 247, 231, 230, 214, 183, 109

IR (KBr): 1755, 1612, 1563, 1494, 1440, 1362, 1197, 1148 cm^{-1}

^1H -NMR (250MHz, CDCl_3 , 300K):

$\delta\text{H/ppm}$

2.43	m		2	P-CH ₂
2.83	m		2	O=C-CH ₂
6.31	dd	$J_{\text{HH}}=2.1, 2.1\text{Hz}$	1	O-C-CH-C
6.37	dd	$J_{\text{HH}}=8.0, 2.1\text{Hz}$	1	O=C-O-C-CH-CH
6.49	dd	$J_{\text{HH}}=8.0, 2.0\text{Hz}$	1	O-C-CH-C-CH
6.68	dd	$J_{\text{HH}}=8.6, 2.7\text{Hz}$	1	P-O-C-CH-CH
7.01	d	$J_{\text{HH}}=8.6\text{Hz}$	1	P-O-C-CH
7.07	dd	$J_{\text{HH}}=8.0, 8.0\text{Hz}$	1	O=C-O-C-CH-CH
7.15	d	$J_{\text{HH}}=2.7\text{Hz}$	1	O-C-C-CH
7.48	ddd	$J_{\text{HH}}=7.4, 7.4\text{Hz}; J_{\text{PH}}=3.0\text{Hz}$	1	P-C-CH-CH
7.66	dd	$J_{\text{HH}}=7.8, 7.8\text{Hz}$	1	P-C-C-CH-CH
7.84	dd	$J_{\text{HH}}=7.9\text{Hz}; J_{\text{PH}}=5.2\text{Hz}$	1	P-C-C-CH
7.87	dd	$J_{\text{HH}}=7.7\text{Hz}; J_{\text{PH}}=12.9\text{Hz}$	1	P-C-CH

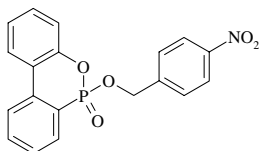
^{13}C -NMR (250MHz, CDCl_3 , 300K):

$\delta\text{C/ppm}$

23.5	$J_{\text{CP}}=98.5\text{Hz}$	P-CH ₂
26.8	$J_{\text{CP}}=2.9\text{Hz}$	O=C-CH ₂
107.9		O-C-CH-C
110.6		O-C-C-CH
110.9		O=C-O-C-CH-CH
112.6		O-C-CH-C-CH
117.7		P-O-C-CH-CH
121.0	$J_{\text{CP}}=6.1\text{Hz}$	P-O-C-CH
122.5	$J_{\text{CP}}=11.0\text{Hz}$	O-C-CH
123.9	$J_{\text{CP}}=9.6\text{Hz}$	P-C-C-CH
124.1	$J_{\text{CP}}=121.9\text{Hz}$	P-C
128.4	$J_{\text{CP}}=13.3\text{Hz}$	P-C-CH-CH
129.9		O=C-O-C-CH-CH
130.0	$J_{\text{CP}}=11.7\text{Hz}$	P-C-CH
133.3	$J_{\text{CP}}=2.3\text{Hz}$	P-C-C-CH-CH
136.0	$J_{\text{CP}}=6.1\text{Hz}$	P-C-CH
141.4	$J_{\text{CP}}=8.2\text{Hz}$	P-O-CH
143.4		O-C-C-CH-CH
147.7		O-C-CH-CH
151.4		O=C-O-CH
170.3		C=O

^{31}P -NMR (250MHz, CDCl_3 , 300K): $\delta\text{P}=37.6\text{ppm}$

6.2.31 Darstellung von 10-(4-Nitrobenzyloxy)-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-oxid (51)



$\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{NO}_5\text{P}$
 $M=367.3\text{g/mol}$
 kristallin, gelblich

10-*n*-Propoxy-10*H*-9-oxa-10-phosphaphenanthren (12.92g, 50mmol) und 4-Nitrobenzylalkohol (7.66g, 50mmol) werden bei 90°C und 1mbar 3h gerührt. Über 30min wird bei RT TBHP (5.5M in Nonan, 10ml, 55mmol), gelöst in 20ml CH_2Cl_2 , zugetropft und die Reaktionsmischung anschließend über

Nacht gerührt. Lösungsmittel werden mittels Vakuumdestillation entfernt.
 Umkristallisation aus EtOH. Ausbeute: 7.65g (42% d.T.)

Smp: 102°C

HRMS: $M_{\text{gef}}=367.0594\text{g/mol}$, $M_{\text{ber}}=367.0610\text{g/mol}$

MS (70eV): $m/z=367$, 286, 216, 215, 168

IR (KBr): 1608, 1597, 1583, 1522, 1478, 1447, 1430, 1344, 1267, 1204, 1155, 1119 cm^{-1}

^1H -NMR (250MHz, CDCl_3 , 300K):

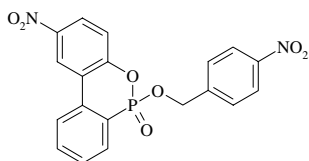
$\delta\text{H/ppm}$				
5.28	d	$J_{\text{PH}}=9.5\text{Hz}$	2	CH_2
7.12	d	$J_{\text{HH}}=7.9\text{Hz}$	1	O-C-CH
7.29	dd	$J_{\text{HH}}=7.3, 7.5\text{Hz}$	1	O-C-C-CH-CH
7.32-7.43	m		3	O-C-CH-CH , $\text{CH}_2\text{-C-CH}$
7.54	ddd	$J_{\text{HH}}=7.5, 7.6\text{Hz}; J_{\text{PH}}=4.0\text{Hz}$	1	P-C-CH-CH
7.76	dd	$J_{\text{HH}}=7.8, 7.8\text{Hz}$	1	P-C-C-CH-CH
7.92-8.04	m		3	P-C-CH , P-C-C-CH , O-C-C-CH
8.12	d	$J_{\text{HH}}=8.7\text{Hz}$	2	$\text{CH}_2\text{-C-CH-CH}$

^{13}C -NMR (250MHz, CDCl_3 , 300K):

$\delta\text{C/ppm}$		
66.1	$J_{\text{CP}}=6.2\text{Hz}$	CH_2
121.4	$J_{\text{CP}}=181.8\text{Hz}$	P-C
122.3	$J_{\text{CP}}=12.2\text{Hz}$	O-C-C
123.6		$\text{CH}_2\text{-C-CH-CH}$
124.1	$J_{\text{CP}}=12.3\text{Hz}$	P-C-C-CH
124.9		O-C-C-CH-CH
125.2		O-C-C-CH
127.8		$\text{CH}_2\text{-C-CH}$
128.3	$J_{\text{CP}}=15.7\text{Hz}$	P-C-CH-CH
130.1	$J_{\text{CP}}=9.5\text{Hz}$	P-C-CH
130.5		O-C-CH-CH
133.8	$J_{\text{CP}}=2.4\text{Hz}$	P-C-C-CH-CH
137.0	$J_{\text{CP}}=7.1\text{Hz}$	P-C-C
142.8	$J_{\text{CP}}=5.9\text{Hz}$	$\text{CH}_2\text{-C}$
147.6		N-C
149.5	$J_{\text{CP}}=9.3\text{Hz}$	O-C

^{31}P -NMR (250MHz, CDCl_3 , 300K): $\delta\text{P}=11.7\text{ppm}$

6.2.32 Darstellung von 6-Nitro-10-(4-nitrobenzyloxy)-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-oxid (52)



$\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_7\text{P}$
 $M=412.3\text{g/mol}$
kristallin, gelblich

a) $\text{HNO}_{3,\text{fum}}$ (4.20ml, 0.1mol) wird über 30min zu einer eisgekühlten Suspension von **51** (7.35g, 20mmol) und Acetanhydrid (18.9ml, 0.2mol) getropft. Die Lösung wird 3h bei 45°C gerührt und anschließend unter starkem Rühren auf 100ml H_2O gegossen. Das entstehende Harz wird von der wässrigen Phase durch Dekantieren abgetrennt und mit frischem H_2O solange gewaschen bis es erstarrt ist. Rekristallisation aus Ethanol. Ausbeute: 3.25g (39% d.T.)

b) 10-*n*-Propoxy-10*H*-9-oxa-10-phosphaphenanthren (12.92g, 50mmol) und 4-Nitrobenzylalkohol (7.66g, 50mmol) werden bei 90°C und 1mbar 3h gerührt. Über 30min wird bei RT TBHP (5.5M in Nonan, 10ml, 55mmol), gelöst in 20ml CH_2Cl_2 , zugetropft und die Reaktionsmischung anschließend über Nacht gerührt. Lösungsmittel werden mittels Vakuumdestillation entfernt. Der Rückstand wird in eiskaltem Acetanhydrid (47.3ml, 0.5mol) aufgenommen und unter starkem Rühren und Eiskühlung über 30min $\text{HNO}_{3,\text{fum}}$ (10.5ml, 0.25mol) zugetropft. Die Lösung wird 3h bei 45°C gerührt und anschließend unter starkem Rühren auf 100ml H_2O gegossen. Das entstehende Harz wird von der wässrigen Phase durch Dekantieren abgetrennt und mit frischem H_2O solange gewaschen bis es erstarrt ist. Rekristallisation aus Ethanol. Ausbeute: 5.87g (28% d.T.)

Smp: 167°C

HRMS: $M_{\text{gef}}=412.0495\text{g/mol}$, $M_{\text{ber}}=412.0460\text{g/mol}$

MS (70eV): $m/z=412$, 261, 215

IR (KBr): 1625, 1607, 1530, 1522, 1481, 1346, 1267, 1244, 1052cm^{-1}

^1H -NMR (250MHz, d_6 -DMSO, 300K):

$\delta\text{H/ppm}$

5.34	d	$J_{\text{PH}}=9.4\text{Hz}$	2	CH_2
7.47	d	$J_{\text{HH}}=8.7\text{Hz}$	1	O-C-CH
7.50	d	$J_{\text{HH}}=7.5\text{Hz}$	2	$\text{CH}_2\text{-C-CH}$
7.73	ddd	$J_{\text{HH}}=7.5, 7.5\text{Hz}; J_{\text{PH}}=3.7\text{Hz}$	1	P-C-CH-CH
7.93	dd	$J_{\text{HH}}=7.8, 7.8\text{Hz}$	1	P-C-C-CH-CH
7.99	dd	$J_{\text{HH}}=7.4\text{Hz}; J_{\text{PH}}=14.9\text{Hz}$	1	P-C-CH
8.15	d	$J_{\text{HH}}=8.7\text{Hz}$	2	$\text{CH}_2\text{-C-CH-CH}$
8.27	dd	$J_{\text{HH}}=9.0, 2.5\text{Hz}$	1	O-C-CH-CH
8.42	dd	$J_{\text{HH}}=7.3\text{Hz}; J_{\text{PH}}=7.3\text{Hz}$	1	P-C-C-CH
8.97	d	$J_{\text{HH}}=2.6\text{Hz}$	1	O-C-C-CH

^{13}C -NMR (250MHz, d_6 -DMSO, 300K):

$\delta\text{C/ppm}$

66.6	$J_{\text{CP}}=6.2\text{Hz}$	CH_2
121.0	$J_{\text{CP}}=179.7\text{Hz}$	P-C
121.4	$J_{\text{CP}}=7.1\text{Hz}$	O-C-CH
121.5		O-C-C-CH
122.7	$J_{\text{CP}}=12.0\text{Hz}$	O-C-C
123.5		$\text{CH}_2\text{-C-CH-CH}$
125.6	$J_{\text{CP}}=11.3\text{Hz}$	P-C-C-CH
125.7		O-C-CH-CH
128.5		$\text{CH}_2\text{-C-CH}$
129.9	$J_{\text{CP}}=9.5\text{Hz}$	P-C-CH
130.0	$J_{\text{CP}}=15.4\text{Hz}$	P-C-CH-CH
134.3	$J_{\text{CP}}=6.9\text{Hz}$	P-C-C
134.6	$J_{\text{CP}}=2.4\text{Hz}$	P-C-C-CH-CH
142.9	$J_{\text{CP}}=5.4\text{Hz}$	$\text{CH}_2\text{-C}$
144.4		O-C-C-CH-C
147.2		$\text{CH}_2\text{-C-CH-CH-C}$
153.2	$J_{\text{CP}}=7.9\text{Hz}$	O-C

^{31}P -NMR (250MHz, d_6 -DMSO, 300K): $\delta\text{P}=10.8\text{ppm}$

6.3 Darstellung der Epoxidharzformulierungen und Kohlefaserverbundwerkstoffe

Das Epoxidharz wurde in einem Glas, welches sich in einem auf 80-90°C temperierten Ölbad befand, vorgelegt. Unter starkem Rühren wurde die gewünschte Menge an Härtern (Epoxidaminoequivalentverhältnis=1:0.8) und/oder Additiven langsam zugegeben und die Suspension solange gerührt, bis die Härter und/oder Additive vollständig gelöst waren. Ausnahme hiervon waren die Epoxidharzformulierungen TGMDA/**1**_{roh} und TGMDA/**6**_{roh}, welche unter den gegebenen Bedingungen nicht vollständig homogenisiert werden konnten und als Suspension weiterverarbeitet wurden. Anschließend wurden die Epoxidharzsysteme bei 80-90°C und ≈10mbar für 30min entgast. Ein Überblick über die verarbeiteten Epoxidharzsysteme wird in Tab. 14 gegeben.

Harzformulierung	Harz / g	Härter/ Additiv 1 / g	P-Gehalt Härter/ Additiv 1 / gew. %	Härter/ Additiv 2 / g	Phosphor- gehalt Harz / gew. %
DGEBA/ 26	0.80	0.38	6.4		2.3
TGMDA/DDM	90	30			
TGMDA/DDS	70	30			
TGMDA/ 30 /DDS	70	19	12.7	30	2.0
TGMDA/ 39 /DDS	69	21	10.9	29	2.0
TGMDA/ 53 /DDS	62	32	7.5	26	2.0
TGMDA/ 1	35	15	12.6		3.8
TGMDA/ 4	76	44	9.1		3.3
TGMDA/ 5	71	43	8.7		3.3
TGMDA/ 6	61	59	5.5		2.7
TGMDA/ 38 /DDS	63	21	12.0	17	2.5

Tabelle 14: Überblick über die verarbeiteten Epoxidharzsysteme.

DGEBA/**26**_{roh} wurde in einem Reagenzglas bei 180°C über 2h ausgehärtet.

Kohlefaserkomposite mit einem Kohlefaseranteil von ≈60vol.% wurden mittels Handlaminiertechnik wie folgt präpariert: Zur zerstörungsfreien Entfernung des fertiggestellten Kompositen wurde eine Stahlplatte mit Frekote-700 NC beschichtet. Auf diese wurden aufeinanderfolgend 9 Schichten von ≈40/9g der Epoxidharzformulierung und 8 Lagen Kohlefasergewebe (120x120mm²) aufgebracht. Zum Einstellen der gewünschten Dicke des Werk-

stückes wurden an zwei Seiten Spacer (2.8mm) beigelegt. Zum Abziehen des überschüssigen Harzes während des Pressens wurde auf dem Werkstück und den Spacern Glasfasergewebe ITG Type 92626 der Firma Interglas AG ($\approx 150 \times 200 \text{ mm}^2$) aufgelegt. Auf diese wurde - abseits von Werkstück und Spacern - eine handelsübliche Vakuumolive gelegt. Über Glasfasermatte und Olive wurde eine Polyimidfolie Kapton HN der Firma DuPont gespannt und diese zum Abdichten unter Verwendung von temperaturstabilem Gummi mit der Olive und der Stahlplatte verklebt.

Über die Olive wurde für 30min ein Vakuum von $\approx 10 \text{ mbar}$ angelegt und anschließend der gesamte Aufbau in eine auf 180°C vorgeheizte Presse PW10 der Firma Paul Weber eingebracht. Hierbei wurde das Vakuum begehalten und der Druck vorsichtig und gleichmäßig erhöht bis die von den Spacern vorgegebene Dicke erreicht war. Die Komposite wurden bei 180°C über 2h ausgehärtet, langsam abgekühlt, von Stahlplatte und Glasfaser mechanisch getrennt und mittels einer Kreissäge in die gewünschte Form ($100 \times 100 \text{ mm}^2$) gebracht.

Es wurden jeweils zwei Probenkörper mit einem Gewicht von $40.5 \pm 3.0 \text{ g}$ dargestellt. Ausnahme hiervon war ein TGMDA/DDM_{CFRC}-Probenkörper mit 45.0g.

6.4 Evaluierung der Aushärtungs- und Materialeigenschaften der Epoxidharzformulierungen

Differential Scanning Calorimetry Messungen wurde mit einem Mettler-Toledo DSC822^e durchgeführt. Nichtisotherme Messung wurden mit einer Heizrate von $10^\circ\text{C}/\text{min}$ und einem Probengewicht von 5-15mg durchgeführt.

6.5 Evaluierung des Zersetzungsverhaltens der Epoxidharzformulierungen

Thermogravimetrische Analysen (TGA) wurden mit einem Mettler-Toledo TGA/SDTA851^e unter Stickstoffatmosphäre und mit einer Heizrate von $10^\circ\text{C}/\text{min}$ durchgeführt.

6.6 Evaluierung des Brandverhaltens der Epoxidharzformulierungen und Kohlefaserverbundwerkstoffe

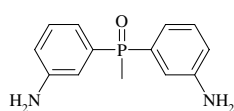
Ein Pyrolysis-Combustion Flow Calorimeter (PCFC) [94] der Firma Fire Testing Technology wurde verwendet. Dabei wurden die Proben von etwa 5mg in einem Temperaturbereich von 70°C bis 750°C mit einem Temperaturgradienten von 1°C/s zersetzt. Im Verbrennungsraum lag die Temperatur bei 900°C; ein Gasstrom von 80ml/min Stickstoff und 20ml/min Sauerstoff wurde zugeführt.

Das Flammverhalten unter Brandbedingungen wurde mit einem Cone Kalorimeter der Firma Fire Testing Technology gemäß ISO 5660 charakterisiert. Eine Wärmestromdichte von 35kW/m² wurde angewandt und alle Messungen wiederholt. Alle Proben (Probengröße: 100x100x2.8mm³) wurden horizontal in einen Befestigungsrahmen eingespannt gemessen. Die verringerte Probenfläche wurde in den Berechnungen berücksichtigt.

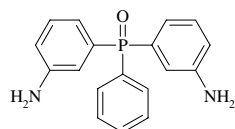
7 Abkürzungsverzeichnis

Abb.	Abbildung	abs	absolut
aqu	wässrig	ber	berechnet
conc	konzentriert	d.T.	der Theorie
CFRC	Carbon Fibre-Reinforced Composite		
DDM	4,4'-Diaminodiphenylmethan		
DDS	4,4'-Diaminodiphenylsulfon		
DGEBA	Diglycidylether des Bisphenol A		
DGEBF	Diglycidylether des Bisphenol F		
DMAA	Dimethylacetamid	DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid	Et	Ethyl
DOPO	9,10-Dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-oxid		
DSC	Differential Scanning Calorimetry		
DTG	differentielle Thermogravimetrie		
ESI	Elektronensprayionisation		
<i>et al.</i>	et altera	FSM	Flammschutzmittel
fum	rauchend	GC	Gaschromatographie
gef	gefunden	geh	gehärtet
h	Stunde	HB	Horizontal Burning
HRMS	High Resolution Mass Spektrometry		
HRR	Heat Release Rate	IR	Infrarot
LOI	Limiting Oxygen Index	Me	Methyl
min	Minute	MS	Massenspektrometrie
NMR	Nuclear Magnetic Resonance		
PCFC	Pyrolysis-Combustion Flow Calorimetry		
Pd/C	Palladium auf Kohle	Ph	Phenyl
PHRR	Peak of Heat Release Rate		
PTSA	<i>para</i> -Toluolsulfonsäure Monohydrat		
PTSAMe	<i>para</i> -Toluolsulfonsäuremethylester		
RSA	Röntgenstrukturanalyse	RT	Raumtemperatur
sat	gesättigt	Smp.	Schmelzpunkt
Tab.	Tabelle	TBHP	<i>tert</i> -Butylhydroperoxid
TEA	Triethylamin	THF	Tetrahydrofuran
T _g	Glasübergangstemperatur		
TGA	Thermogravimetrische Analyse		
TGMDA	Tetraglycidylmethyldianilin		
TGPAP	Triglycidyl- <i>para</i> -aminophenol		
THR	Total Heat Release	TTI	Time To Ignition
Zers.	Zersetzung		

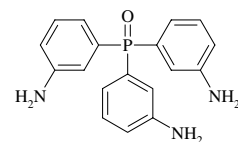
8 Verzeichnis der nummerierten chemischen Verbindungen



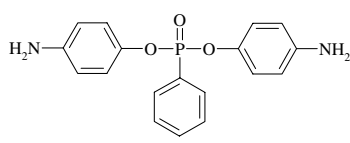
1



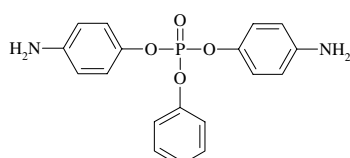
2



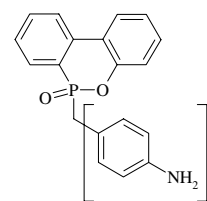
3



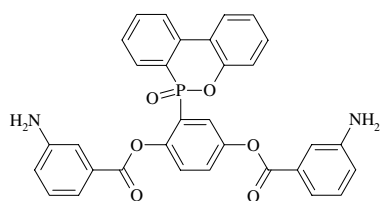
4



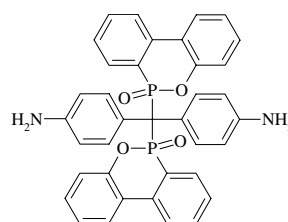
5



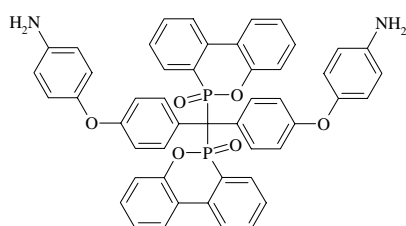
8



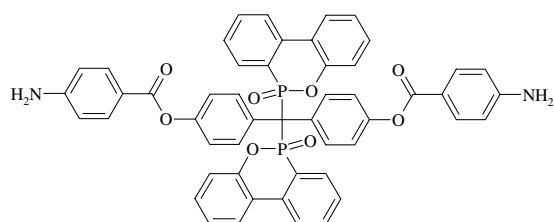
6



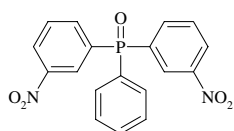
7



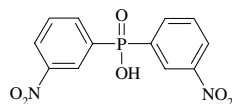
9



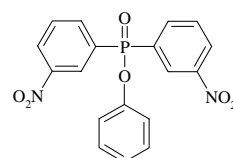
10



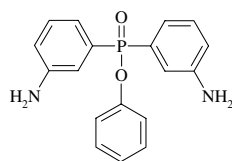
11



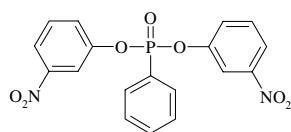
12



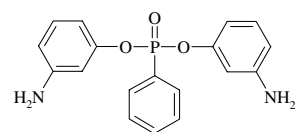
13



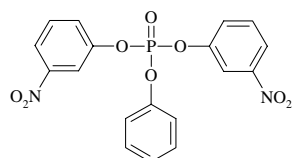
14



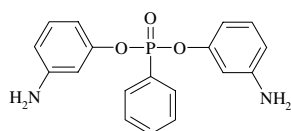
15



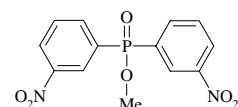
16



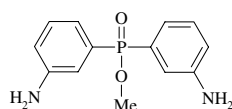
17



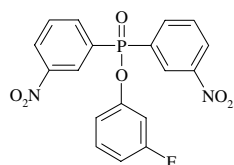
18



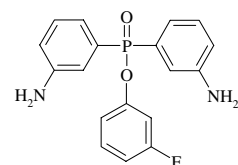
19



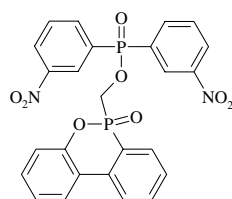
20



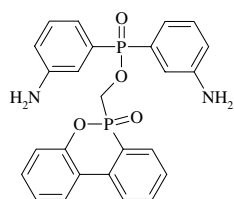
21



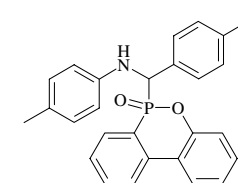
22



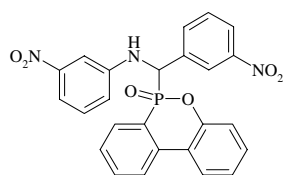
23



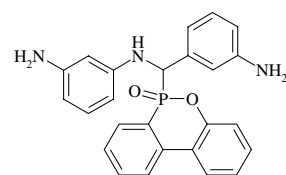
24



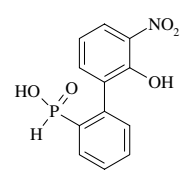
25



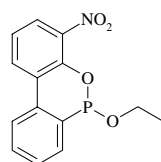
26



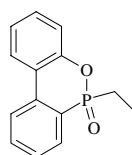
27



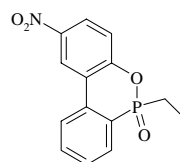
28



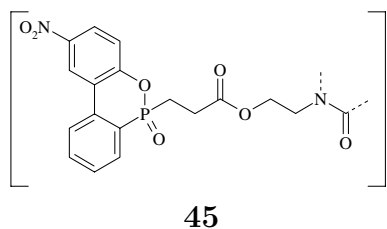
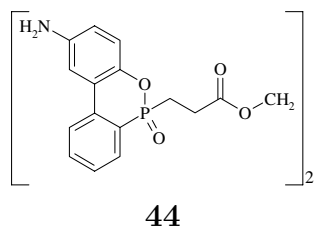
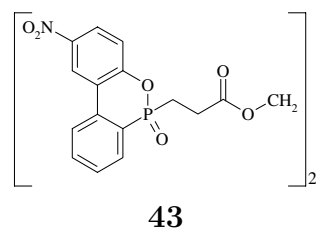
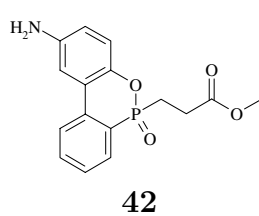
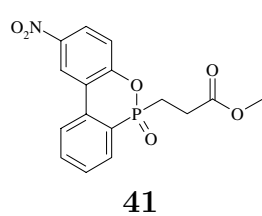
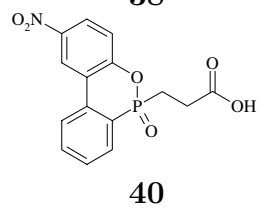
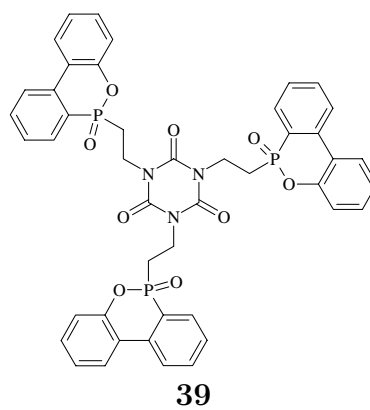
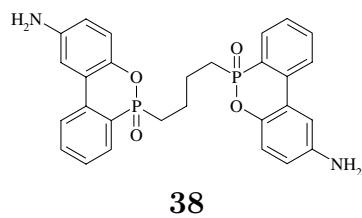
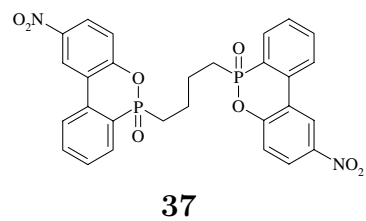
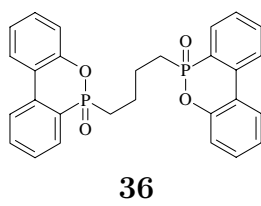
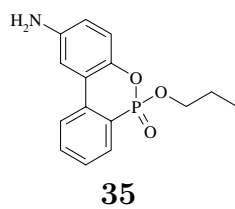
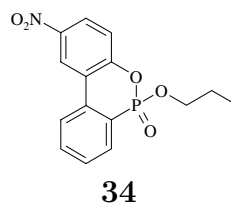
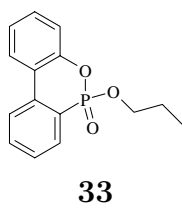
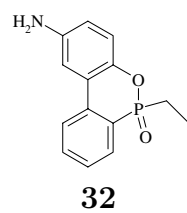
29

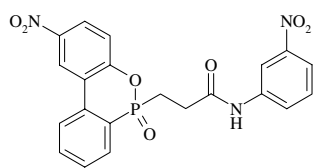


30

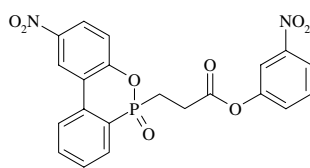


31

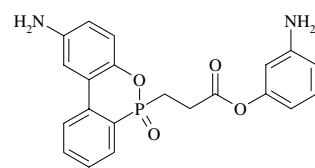




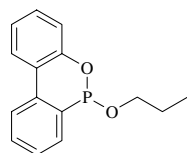
46



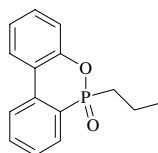
47



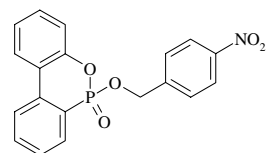
48



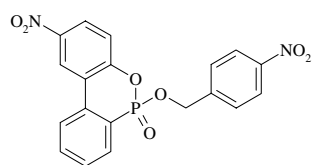
49



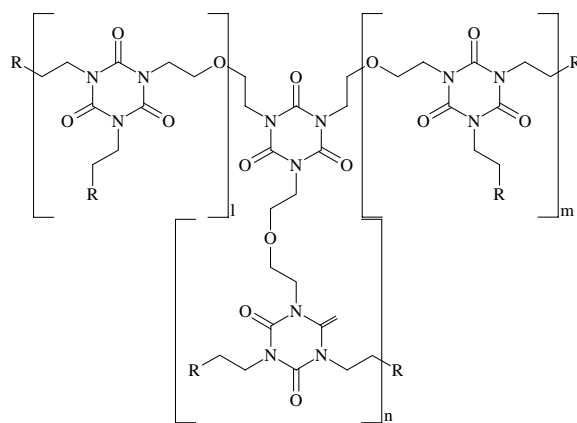
50



51



52



R=DOPO; l, m, n = 0, 1, 2... (**53**)

9 Literaturverzeichnis

- [1] C. Goodyear; *US* 3.633 (1844).
- [2] H.-G. Elias; “Plastics, General Survey” in *Ullman’s Encyclopedia of Industrial Chemistry, Online Ed.*, John Wiley & Sons (2000).
- [3] S. Lu, I. Hamerton; *Prog. Polym. Sci.* **27**, 1661 (2002).
- [4] S. Levchik, E. Weil; *J. Fire Sci.* **24**, 345 (2006).
- [5] U. Fink, J. Troitzsch; *Plastics Flammability Handbook, 3^d Ed.*; J. Troitzsch (Ed.); Carl Hanser Verlag, München, 8 (2004).
- [6] G. Alexeeff, S. Packham; *J. Test. & Eval.* **14**, 321 (1986).
- [7] G. Stevens, A. Mann; “Risks and benefits in the use of flame retardants in consumer products”, *DTI Report*, London (1999).
- [8] G. Botev, Z. Kalitchin; *J. Environ. Prot. & Eco.* **3**, 420 (2002).
- [9] J. Pauluhn; *Plastics Flammability Handbook, 3^d Ed.*; J. Troitzsch (Ed.); Carl Hanser Verlag, München, 628 (2004).
- [10] A. Sjödin, D. Patterson, Å. Bergman; *Environ. Int.* **29**, 829 (2003).
- [11] P. Darnerud; *Environ. Int.* **29**, 841 (2003).
- [12] M. Salomon; *Umweltmed. Forsch. & Prax.* **10**, 183 (2005).
- [13] A. Covaci, A. Gerecke, R. Law, S. Voorspoels, M. Kohler, N. Heeb, H. Leslie, C. Allchin, J. de Boer; *Environ. Sci. & Technol.* **40**, 3679 (2006).
- [14] R. Law, C. Allchin, J. de Boer, A. Covaci, D. Herzke, P. Lepom, S. Morris, J. Tronczynski, C. de Wit; *Chemosphere* **64**, 187 (2006).
- [15] C. de Wit, M. Alaee, D. Muir; *Chemosphere* **64**, 209 (2006).
- [16] V. Steukers, S. Kroon, D. Drohmann; *Plast. Add. & Comp.* **6**, 26 (2004).
- [17] L. Tange, D. Drohmann; *Polym. Deg. & Stab.* **88**, 35 (2005).
- [18] “Restriction of the use Of certain Hazardous Substances in electrical and electronic equipment”, *EG-Richtlinie* 2002/95/EG.

- [19] “Waste Electrical and Electronic Equipment”, *EG-Richtlinie* 2002/96/EG und *ergänzende EG-Richtlinie* 2003/108/EG.
- [20] H. Nishizawa; *Porima Daijesuto* **55**, 36 (2003).
- [21] S. Kemmlein, D. Herzke, R. Law; *Environ. Int.* **29**, 781 (2003).
- [22] S. Bourbigot, M. Le Bras; *Plastics Flammability Handbook*, 3rd Ed.; J. Troitzsch (Ed.); Carl Hanser Verlag, München, 133 (2004).
- [23] M. Lewin; *J. Fire Sci.* **17**, 3 (1999).
- [24] E. Weil, W. Zhu, N. Patel, S. Mukhopadhyay; *Polym. Deg. & Stab.* **54**, 125 (1996).
- [25] C. Wu, Y. Liu, Y.-C. Chiu, Y.-S. Chiu; *Polym. Deg. & Stab.* **78**, 41 (2002).
- [26] P. Hergenrother, C. Thompson, J. Smith, J. Connell, J. Hinkley, R. Lyon, R. Moulton; *Polymer* **46**, 5012 (2005).
- [27] H. Pham, M. Marks; “Epoxy Resins” in *Ullman’s Encyclopedia of Industrial Chemistry, Online Ed.*, John Wiley & Sons (2005).
- [28] Y. Tanaka; *Epoxy Resins, Chemistry und Technology*; C. May (Ed.); Marcel Dekker, New York, 9 (1988).
- [29] B. Ellis; *Chemistry and Technology of Epoxy Resins*; B. Ellis (Ed.); Blackie Academic & Professional, Glasgow, 1 (1993).
- [30] C. Arnold, P. Hergenrother, J. McGrath; *Composite Applications: the Role of Matrix, Fiber and Interface*; T. Vigo (Ed.); VCH, New York, 3 (1992).
- [31] J. Schlimbach, M. Neitzel; *Handbuch Verbundwerkstoffe*; M. Neitzel, P. Mitschang (Ed.); Carl Hanser Verlag, München, 1 (2004).
- [32] T. Mika, R. Bauer; *Epoxy Resins, Chemistry und Technology*; C. May (Ed.); Marcel Dekker, New York, 465 (1988).
- [33] W. Ashcroft; *Chemistry and Technology of Epoxy Resins*; B. Ellis (Ed.); Blackie Academic & Professional, Glasgow, 37 (1993).
- [34] M. Döring; *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, 2nd Ed.; B. Cornils, W. Herrmann (Ed.); Wiley-VCH, 383 (2002).

- [35] J. Crivello; *Rad. Phys. & Chem.* **63**, 21 (2002).
- [36] P. Jain, V. Choudhary, I. Varma; *J. Macromol. Sci.: Polym. Rev.* **C42**, 139 (2002).
- [37] S. Levchik, E. Weil; *Polym. Int.* **53**, 1901 (2004).
- [38] S. Levchik, A. Piotrowski; E. Weil, Q. Yao; *Poly. Degrad. Stab.* **88**, 57 (2005).
- [39] N. Honda, T. Sugiyama; *US* 5.994.429 (1999).
- [40] S. Osada, E. Asano, S. Ino, T. Aoki, K. Tomiyoshi, T. Shiobara; *US* 6.291.556 (2001).
- [41] A. La Rosa, A. Recca, J. Carter, P. McGrail; *Polymer* **40**, 4093 (1999).
- [42] M. Ito, S. Miyake, K. Shibata, A. Tobisawa; *US* 5.932.637 (1999).
- [43] W. Xiao, P. Xe, G. Hu, B. He; *J. Fire Sci.* **19**, 369 (2001).
- [44] C. Wang, J. Berman, L. Walker, A. Mendoza; *J. Appl. Polym. Sci.* **43**, 1315 (1991).
- [45] S. Hoerold; *US* 6.420.459 (2002).
- [46] J. Delmonte, J. Hoggatt, C. May; *Epoxy Resins, Chemistry und Technology*; C. May (Ed.); Marcel Dekker, New York, 885 (1988).
- [47] F. Weyrich, H. Stadtfeld, C. Kissinger; *Handbuch Verbundwerkstoffe*; M. Neitzel, P. Mitschang (Ed.); Carl Hanser Verlag, München, 271 (2004).
- [48] F. Jones; *Chemistry and Technology of Epoxy Resins*; B. Ellis (Ed.); Blackie Academic & Professional, Glasgow, 256 (1993).
- [49] Y.-F. Zhang, Y.-Q. Liu, R.-K. Du, J.-X. Dai; *Suliao* **34**, 31 (2005).
- [50] I. Hackman, L. Hollaway; *Composites: App. Sci. & Manu.* **37A**, 1161 (2006).
- [51] T. Iijima; *Nippon Setchaku Gakkaishi* **41**, 227 (2005).
- [52] M. Zammarano, M. Franceschi, S. Bellayer, J. Gilman, S. Meriani; *Polymer* **46**, 9314 (2005).

- [53] E. Asano, T. Aoki, T. Shiobara, P. Flury, W. Scharf, T. Okada; *EP* 0.742.261 (2000).
- [54] K. Jeong, I. Park, I. Kim, T. Yoon; *J. Appl. Polym. Sci.* **80**, 1198 (2001).
- [55] R. Perez, J.K.W. Sandler, V. Altstädt, T. Hoffmann, D. Pospiech, J. Artner, M. Ciesielski, M. Döring, A.I. Balabanovich, B. Schartel; *J. Mat. Sci.* **41**, 8347 (2006).
- [56] U. Braun, U. Knoll, B. Schartel, T. Hoffmann, D. Pospiech, J. Artner, M. Ciesielski, M. Döring, R. Perez-Graterol, J. K. W. Sandler, V. Altstädt; *Macromol. Chem. Phys.* **7**, 1501 (2006).
- [57] R. Perez, J.K.W. Sandler, V. Altstädt, T. Hoffmann, D. Pospiech, M. Ciesielski, M. Döring, U. Braun, A.I. Balabanovich, B. Schartel; *Polymer* **48**, 778 (2007).
- [58] J. Gannon; *Encyclopedia of Chemical Technology*, 4th Ed.; R. Kirk, D. Othmer (Ed.); John Wiley & Sons, New York, 730 (1994).
- [59] M. Luda, A. Balabanovich, G. Camino; *J. Anal. & Appl. Pyrol* **66**, 25 (2002).
- [60] F. Barontini, V. Cozzani, L. Petarca; *Ind. & Engin. Chem. Res.* **39**, 855 (2000).
- [61] R. Utz, S. Sprenger; *EP* 0.806.429 (1997).
- [62] S. Sprenger, R. Utz; *J. Adv. Mat.* **33**, 24 (2001).
- [63] J. Gan, A. Goodson; *WO* 01/42.359 (2001).
- [64] J. Shieh, C. Wang; *J. Polym. Sci.: Polym. Chem.* **40**, 369 (2002).
- [65] C.-S. Wang, J.-Y. Shieh; *Polymer* **39**, 5819 (1998).
- [66] C.-S. Wang, M.-C. Lee; *Polymer* **41**, 3631 (2000).
- [67] I. Varma, U. Gupta; *J. Macromol. Sci. Chem.* **A23**, 19 (1986).
- [68] M.-D. Shau, T.-S. Wang; *J. Polym. Sci.: Polym. Chem.* **34**, 387 (1996).
- [69] W.-K. Chin, M.-D. Shau, W.-C. Tsai; *J. Polym. Sci.: Polym. Chem.* **33**, 373 (1995).

- [70] S. Levchik, G. Camino, M. Luda, L. Costa, G. Muller, B. Costes; *Polym. Adv. Technol.* **7**, 823 (1996).
- [71] S. Levchik, G. Camino, M. Luda, L. Costa; *Polym. Deg. & Stab.* **54**, 317 (1996).
- [72] S. Levchik, G. Camino, M. Luda, L. Costa, G. Muller, B. Costes; *Polym. Deg. & Stab.* **60**, 169 (1998).
- [73] Y.-L. Liu, G.-H. Hsiue, Y.-S. Chiu; *J. Polym. Sci.* **35**, 565 (1997).
- [74] C. Tchatchoua, Q. Ji, S. Srinivasan, H. Ghassemi, T. Yoon, M. Martinez-Nunez, T. Kashtwagi, J. McGrath; *Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem. Polym. Prep.* **38**, 113 (1997).
- [75] Y.-L. Liu, G.-H. Hsiue, R.-H. Lee, Y.-S. Chiu; *J. Appl. Polym. Sci.* **63**, 895 (1997).
- [76] G.-H. Hsiue, Y.-L. Liu, J. Tsiao; *J. App. Polym. Sci.* **78**, 1 (2000).
- [77] Y.-L. Liu, G.-H. Hsiue, C.-W. Lan, Y.-S. Chiule; *Polym. Deg. & Stab.* **56**, 291 (1997).
- [78] T.-S. Wang, J.-F. Yeh, M.-D. Shau; *J. Appl. Polym. Sci.* **59**, 215 (1996).
- [79] W. Liu, R. Varley, G. Simon; *J. App. Polym. Sci.* **92**, 2093 (2004).
- [80] R. Varley, W. Liu, G. Simon; *J. Appl. Polym. Sci.* **99**, 3288 (2006).
- [81] W. Liu, R. Varley, G. Simon; *Polymer* **47**, 2091 (2006).
- [82] W. Liu, R. Varley, G. Simon; *Polymer* **48**, 2345 (2007).
- [83] C.-S. Wang, C.-H. Lin; *J. App. Polym. Sci.* **74**, 1635 (1999).
- [84] Y.-S. Chiu, M.-D. Jiang, Y.-L. Liu; *US* 6.441.067 (2002).
- [85] C.-H. Lin, S.-X. Cai, C.-H. Lin; *J. Polym. Sci.: Polym. Chem.* **43**, 5971 (2005).
- [86] “Measuring the Minimum Oxygen Concentration to Support Candle-Like Combustion of Plastics”, ASTM D 2863 / ISO 4589.
- [87] C. Wilkie, M. McKinney; *Plastics Flammability Handbook*, 3rd Ed.; J. Troitzsch (Ed.); Carl Hanser Verlag, München, 61 (2004).

- [88] B. Müller; *Plastics Flammability Handbook*, 3rd Ed.; J. Troitzsch (Ed.); Carl Hanser Verlag, München, 532 (2004).
- [89] “Standard Test Method for Heat and Visible Smoke Release Rates for Materials and Products Using an Oxygen Consumption Calorimeter”, ASTM E 1354 / ISO 5660.
- [90] W. Thornton; *Philos. Mag.* **33**, 196 (1917).
- [91] C. Hugget; *Fire & Mat.* **4**, 61 (1980).
- [92] V. Babrauskas; *Heat Release and Fire Hazard Vol. I*; Y. Hasemi (Ed.); Japan, pp. III-1 (1993).
- [93] T. Banky; *Plastics Flammability Handbook*, 3rd Ed.; J. Troitzsch (Ed.); Carl Hanser Verlag, München, 425 (2004).
- [94] R. Lyon, R. Walters; *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **71**, 27 (2004).
- [95] C. Dörken; *Berichte* **21**, 1505 (1888).
- [96] D. Noyce, J. Virgilio; *J. Org. Chem.* **37**, 2643 (1972).
- [97] N. Sukhorukova, V. Baranskii, A. Kalabina; *J. Gen. Chem. USSR* **55**, 1670 (1985).
- [98] P. Flory; *Principles of Polymer Chemistry*, Cornel University Press, Ithaca (1953).
- [99] R. Perez, J.K.W. Sandler, V. Altstädt, T. Hoffmann, D. Pospiech, J. Artner, M. Ciesielski, M. Döring, A.I. Balabanovich, U. Knoll, U. Braun, B. Schartel; *J. App. Polym. Sci.* **im Druck**.
- [100] U. Braun, A.I. Balabanovich, B. Schartel, U. Knoll, J. Artner, M. Ciesielski, M. Döring, R. Perez, J.K.W. Sandler, V. Altstädt, T. Hoffmann, D. Pospiech; *Polymer* **47**, 8495 (2006).
- [101] R. Cook, C. Diebert, W. Schwarz, P. Turley, P. Haake; *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 8088 (1973).
- [102] A. Modro, T. Modro; *Can. J. Chem.* **71**, 469 (1993).
- [103] T. McMahon, P. Kebarle; *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 2222 (1977).
- [104] Y. Yamada, H. Yasuda, T. Saito; *J. Heterocycl. Chem.* **27**, 845 (1990).

- [105] M. Smith, J. March; *March's Advanced Organic Chemistry*, 5th Ed., John Wiley & Sons, New York, 1185 (2001).
- [106] S. Smith, H. Zimmer, E. Fluck, P. Fischer; *Phosphorus & Sulfur* **35**, 105 (1988).
- [107] A. Szabo, I. Petnehazy, Z. Jaszay; *Heteroat. Chem.* **14**, 235 (2003).
- [108] A.-C. Gaumont, A. Simon, J.-M. Denis; *Tetrahedron Lett.* **39**, 985 (1998).
- [109] A. Bolognese, V. Diurno, O. Mazzoni, F. Giordano; *Tetrahedron* **47**, 7417 (1991).
- [110] J. Artner, M. Ciesielski, O. Walter, M. Döring, R. Perez, J.K.W. Sandler, V. Altstädt, A. Balabanovich, U. Braun, B. Schartel; *J. Polym. Sci.: Polym. Chem.* **eingereicht**.
- [111] Bedienungsanleitung STARE-Software 6.10, Mettler-Toledo, 13-405.
- [112] S. Seibold; *Halogenfrei flammgeschützte Epoxidharzsysteme auf der Basis von Präformulierungen*, Dissertation Universität Heidelberg, 136 (2007).
- [113] J. Artner, M. Ciesielski, M. Ahlmann, O. Walter, M. Döring; *Arkivoc* **2007**, III, 132.
- [114] A. Bhattacharya, G. Thyagarajan; *Chem. Rev.* **81**, 415 (1981).
- [115] L. Quin; *A Guide to Organophosphorus Chemistry*, John Wiley & Sons, New York, 61, 145 (2000).
- [116] J. Artner, M. Ciesielski, M. Ahlmann, O. Walter, M. Döring, R. Perez, V. Altstädt, J.K.W. Sandler, B. Schartel; *Phos., Sulf., Sil. & Rel. El.* **182**, 2131 (2007).
- [117] C. Braddock; *Green Chem.* **3**, G26 (2001).
- [118] K. Orton; *J. Chem. Soc.* **81**, 806 (1902).
- [119] A. Pictet, P. Genequand; *Berichte* **35**, 2526 (1902).
- [120] O. Witt, A. Utermann; *Berichte* **39**, 3901 (1906).
- [121] K. Orton; *Berichte* **40**, 370 (1907).

- [122] B. Just, U. Dittrich, H. Keller, M. Döring, M. Ciesielski, U. Storzer; *WO* 2006.084.489 (2006).
- [123] T. Saito, H. Ohishi; *DE* 2.920.718 (1979).
- [124] T. Saito, H. Ohishi; *US* 4.280.951 (1981).
- [125] T. Dyakonov, P. Mann, Y. Chen, W. Stevenson; *Polym. Deg. & Stab.* **54**, 67 (1996).
- [126] M. Iji, Y. Kiuchi; *Polym. Adv. Tech.* **12**, 393 (2001).
- [127] H. Lengsfeld; *Entwicklung flammhemmend ausgerüsteter Epoxidharzsysteme auf Basis neuer latenter Kombinationsverbindungen*, Dissertation Universität Bayreuth, 120 (2004).
- [128] E. Weil, M. Lewin, V. Barinov; *Proceedings of 13th Annual BCC Conference on Recent Advances in Flame Retardancy of Polymeric Materials*; M. Lewin (Ed.); 73 (2002).
- [129] Mündliche Auskunft von Dr. Ulrich Arnold, Forschungszentrum Karlsruhe GmbH (2007).
- [130] T. Medved, T. Frunze, K. Chin-Mei, V. Kurashev, V. Korshak, M. Kabachnik; *Vysokomol. Soyed.* **5**, 1309 (1963).
- [131] T. Medved, T. Frunze, K. Chin-Mei, V. Kurashev, V. Korshak, M. Kabachnik; *Polym. Sci. USSR* **5**, 386 (1963).
- [132] B. Schartel, A.I. Balabanovich, U. Braun, U. Knoll, J. Artner, M. Ciesielski, M. Döring, R. Perez, J.K.W. Sandler, V. Altstädt, T. Hoffmann, D. Pospiech; *J. Appl. Polym. Sci.* **104**, 2260 (2007).
- [133] R. Walters, R. Lyon; *J. Appl. Polym. Sci.* **87**, 548 (2003).
- [134] H. Gottlieb, V. Kotlyar, A. Nudelman; *J. Org. Chem.* **62**, 7512 (1997).
- [135] R. Streck, A. Barnes; *Spectrochimica Acta Part A* **55**, 1049 (1999).
- [136] Siemens Area Detector Absorption Correction Programme, Siemens (1997).
- [137] G. Sheldrick; Universität Göttingen (1997).
- [138] L. Zsolnai, G. Hutter; Universität Heidelberg (1994).
- [139] R. Soltek; Universität Heidelberg (1997).

10 Danksagung

Prof. Manfred Döring danke ich für die Bereitstellung eines Arbeitsfeldes und -umfeldes sowie der Unterstützung die wissenschaftliches Arbeiten erst möglich machen.

Bedanken möchte ich mich bei Dr. Michael Ciesielski für die wissenschaftliche Zusammenarbeit auf dem Gebiet der Darstellung von phosphorhaltigen Diaminotriphenylverbindungen (Kap. 3.1.1). In diesem Zusammenhang entstanden die Synthesen der Verbindungen **15-18**. Darüber hinaus wurden die Verbindungen **30**, **39**, **49** sowie **53** von ihm zur Verfügung gestellt.

Dr. Michael Ciesielski, Dr. Uwe Storzer, Dr. Ulrich Arnold, Dr. Jan Diederichs und Dr. Mario Kröger danke ich herzlichst für die fachlichen Diskussionen und Anregungen sowie für die wissenschaftliche Zusammenarbeit.

Dr. Uwe Storzer, Dr. Thomas Zevaco, Dr. Stephan Pitter und Dr. Olaf Walter danke ich für die Unterstützung bei den NMR-Untersuchungen. Letzterem gebührt auch größter Dank für die Anfertigung der Röntgenstrukturanalysen.

Alexander Schäfer stellte Substanz **33** zur Verfügung.

Gilbert Zwick danke ich für die Aufnahmen der Massenspektren, Renate Will und Marion Lenzner für die Durchführung der DSC- und TGA-Analysen sowie Olga Kamercel für die Messung der Elementaranalysen. Hans-Michael Orfgen danke ich für seine Anleitung zum Bezwingen der vielköpfigen Hydra.

Herzlichst bedanken möchte ich mich auch bei Dr. Ulrike Braun für die Durchführung der Cone Kalorimeter- und PCFC-Experimente.

Me agredesco a Raul Perez-Graterol para ayudarme preparar las terrazas fortificadas carbonicas.

Meinen Mitbewohnern Dirk Heiberger und Olha Kubhyshin danke ich für ihre tatkräftige Unterstützung beim Zurückdrängen aller ortsimmanenten bad vibrations aus meinem Lebens- und Wohnbereich.

Bei Kerstin Niederer bedanke ich mich im Nachhinein für jede geschnorrte Tschick. Viel Erfolg bei Deiner akademischen Karriere!

Den Dank den meine Familie und Freunde zu Hause verdienen werde ich nie angemessen zu Papier bringen können. Deshalb unterbleibt diesmal jeglicher Versuch dies zu tun.

11 Publikationsliste

Im Rahmen der Arbeiten zu dieser Inaugural-Dissertation wurde wie folgt veröffentlicht:

Veröffentlichungen in Fachzeitschriften

1. “Novel Phosphorus-Containing Poly(ether sulfone)s and Their Blends with an Epoxy Resin: Thermal Decomposition and Fire Retardancy”; U. Braun, U. Knoll, B. Schartel, T. Hoffmann, D. Pospiech, J. Artner, M. Ciesielski, M. Döring, R. Perez-Graterol, J.K.W. Sandler, V. Altstädt; *Macromol. Chem. Phys.* **207**, 1501 (2006).
2. “Influence of the Oxidation State of Phosphorus on the Decomposition and Fire Behaviour of Flame-Retarded Epoxy Resin Composites”; U. Braun, A.I. Balabanovich, B. Schartel, U. Knoll, J. Artner, M. Ciesielski, M. Döring, R. Perez, J.K.W. Sandler, V. Altstädt, T. Hoffmann, D. Pospiech; *Polymer* **47**, 8495 (2006).
3. “Effective Halogen-Free Flame Retardancy for a Monocomponent Polyfunctional Epoxy Using an Oligomeric Organophosphorus Compound”; R. Perez, J.K.W. Sandler, V. Altstädt, T. Hoffmann, D. Pospiech, J. Artner, M. Ciesielski, M. Döring, A.I. Balabanovich, B. Schartel; *J. Mat. Sci.* **41**, 8347 (2006).
4. “Pyrolysis of Epoxy Resins and Fire Behaviour of Epoxy Resin Composites Flame-Retarded with 9,10-Dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide (DOPO) Additives”; B. Schartel, A.I. Balabanovich, U. Braun, U. Knoll, J. Artner, M. Ciesielski, M. Döring, R. Perez, J.K.W. Sandler, V. Altstädt, T. Hoffmann, D. Pospiech; *J. App. Polym. Sci.* **104**, 2260 (2007).
5. “Novel Epoxy Resin Matrices Using Halogen-Free Phosphorus-Containing Hardeners with Tailored Chemical Structures”; R. Perez, J.K.W. Sandler, V. Altstädt, T. Hoffmann, D. Pospiech, J. Artner, M. Ciesielski, M. Döring, A.I. Balabanovich, U. Knoll, U. Braun, B. Schartel; *J. App. Polym. Sci.* **im Druck**.
6. “A Novel and Efficient Synthesis of Trivalent 9,10-Dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide Derivatives”; J. Artner, M. Ciesielski, M. Ahlmann, O. Walter, M. Döring; *Arkivoc* **2007**, III, 132.

7. "A Novel and Effective Synthetic Approach to 9,10-Dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide Derivatives"; J. Artner, M. Ciesielski, M. Ahlmann, O. Walter, M. Döring, R. Perez, J.K.W. Sandler, V. Altstädt, B. Schartel; *Phos., Sulf., Sil. & Rel. El.* **182**, 2131 (2007).
8. "A Novel 9,10-Dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide-(DO-PO)-Based Diaminic Hardener: Synthesis, Material Properties and Flame Retardancy"; J. Artner, M. Ciesielski, O. Walter, M. Döring, R. M. Perez, J.K.W. Sandler, V. Altstädt, A. I. Balabanovich, U. Braun, B. Schartel; *J. Polym. Sci.: Polym. Chem.* **eingereicht**.
9. "Metal-Doped Epoxy Resins - a New Class of Easily Accesible, Durable and Highly Versatile Catalysts"; U. Arnold, J. Artner, H. Bautz, F. Fan, M. Döring; *J. Am. Chem. Soc.* **eingereicht**.

Poster

1. "Novel Phosphorus-Containing, Flame Retardant Epoxy Resin Hardeners"; J. Artner, M. Ciesielski, M. Döring, V. Altstädt, R. Perez, J.K.W. Sandler, U. Braun, B. Schartel; *10th European Meeting on Fire Retardancy and Protection of Materials*, Berlin (2005).
2. "Anorganisch-organische Hybridkatalysatoren auf Basis metalledierter Epoxidharze"; U. Arnold, J. Artner, F. Fan, M. Döring; *40. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker*, Weimar (2007).
3. "Carbon Fibre-Reinforced Epoxy Resins Flame Retarded with Novel Phosphorus-Containing Compounds"; J. Artner, M. Ciesielski, M. Döring, R. Perez-Graterol, V. Altstädt, A.I. Balabanovich, U. Braun, B. Schartel, T. Hoffmann, D. Pospiech, J.K.W. Sandler; *11th European Meeting on Fire Retardancy and Protection of Materials*, Bolton (2007).

Buchbeiträge

1. "Flame Retardant Epoxy Resin System For Liquid Composite Moulding Applications"; R. Perez, J.K.W. Sandler, V. Altstädt, T. Hoffmann, D. Pospiech, J. Artner, M. Ciesielski, M. Döring, U. Braun, B. Schartel; *Advances in the Flame Retardancy of Polymeric Materials: Current perspectives presented at FRPM'05*; B. Schartel (Ed.); **im Druck** (2007).

12 Lebenslauf

Mag. Johannes Artner

- **Persönliche Daten:**

Familienstand: ledig

Staatsangehörigkeit: Österreich

Geburtsdatum: 20.12.1977

Geburtsort: Wien

Eltern: Dipl. Ing. Johann Artner, geb. am 8.9.1948, Architekt

Dr. Hildegard Artner, geb. am 25.8.1951, Lehrerin

- **Schule und Universität:**

Sep 1984 - Jun 1988 Volksschule Aspernallee, Wien

Sep 1988 - Mai 1997 Bundesrealgymnasium Schwechat

Mar 1998 - Mar 2004 Studium der Chemie an der Universität Wien

Apr 2002 - Sep 2002 Praktikum an der Universität Oldenburg,
AK Prof. Jürgen Martens

Mar 2003 - Mar 2004 Diplomarbeit an der Universität Wien,
AK Prof. Edda Gössinger

Okt 2004 - Okt 2007 Dissertation am Forschungszentrum Karlsruhe,
AK Prof. Manfred Döring

- **Wehrdienst:**

Jun 1997 - Jan 1998 PzStbB 9, Wallenstein-Kaserne, Götzendorf

- **Arbeitsverhältnisse:**

Jun 1996 Baldauf Fliesen und Baustoffe GmbH, Wien

Aug 1996 HUMA Warenhandel GmbH, Wien

Jun - Aug 1998 Interspar GmbH, Wien

Sep - Okt 1999 Flughafen Wien AG, Schwechat

Dez 1999 - Feb 2002 Teilzeitbeschäftigung, Flughafen Wien AG,
Schwechat

Jul - Aug 2000 Standard Verlags GmbH, Wien

Aug - Sep 2004 Toys'R'us GmbH, Wien

Hiermit erkläre ich an Eides Statt, dass ich die vorliegende Arbeit
selbständig und ohne unerlaubte Hilfsmittel angefertigt habe.

Karlsruhe, den 15.09.2007